Dynamische Untersuchungen

über die

Alkylierung der Oxime

von

Dr. Leif D'Arcy Shepherd.

Kristiania · Det Mallingske Bogtrykkeri · 1909

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0039

Dynamische Untersuchungen

über die

Alkylierung der Oxime

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät
der Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doctorwürde

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Leif D'Arcy Shepherd
aus Slæbenden, Norwegen.

Kristiania
Det Mallingske Bogtrykkeri
1909

Vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt in dem chemischen Laboratorium (Abteilung A.) der Universität zu Kristiania ausgeführt worden.

Es ist mir Bedürfnis auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrer für die vielseitigen Anregungen und liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit, wie auch für das nie nachlassende Wohlwollen während meiner Studienzeit meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Ueber den Vorgang der Alkylierung sind in den letzten Jahrzehnten mehrere Abhandlungen erschienen.

Unter den ersten, die sich mit der Reaktionskinetik dieses Vorgangs beschäftigt haben, sind Conrad und seine Mitarbeiter Hecht und Brückner zu nennen.[1]

Diese Forscher haben die Bildungsgeschwindigkeit verschiedener Äther gemessen, z. B. die Geschwindigkeit der Methylierung des Phenols und der drei Kresole wie auch diejenige der Alkylierung gewisser Natriumalkoholate in verschiedenen Lösungsmitteln. Sie haben auch die Reaktionskinetik des Acetessigesters und des Malonsäureesters untersucht.

Diese umfangreichen Arbeiten hatten den Zweck, die Beständigkeit verschiedener Alkylhalogenverbindungen zu prüfen und zahlenmässig festzustellen.

Auf diesem Gebiete sind noch mehrere Arbeiten ausgeführt worden; z. B. hat Steger[2] die Substitution einer Nitrogruppe durch Oxalkyl und Lulofs[3] den Austausch von Halogen gegen Oxalkyl im Dinitrobenzol bez. Halogen-Dinitrobenzol studiert.

Da nun im Laufe der Zeit verschiedene Ansichten über das Wesen der Alkylierung ausgesprochen worden sind,

[1] Zeitschr. f. Phys. Chem. III — 450 [1889], IV — 273 [1889], V — 289 [1890]. VII — 283 [1891] u. s. w.

[2] Rec. d. Trav. Chim. d. Pays Bas: **18.** — 13 u. s. w. [1899].

[3] —»— —»— **20.** — 292 u. s. w. [1901].

haben H. Goldschmidt und seine Mitarbeiter eine Anzahl Versuche angestellt, um diese Reaktion näher kennen zu lernen. Diese Arbeiten sind zum Teil rein organisch-chemischer Natur,[1] zum Teil physikalisch-chemischer.[2]

Dieselben haben viel Beobachtungsmaterial zusammengebracht, die Kenntnisse des Alkohols in seinen Eigenschaften als Lösungsmittel erweitert und umfassen eine Reihe von Körpern, die in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat das Natriumsalz der entsprechenden Verbindungen liefern.

Hierher gehören die Untersuchungen Fritz Hanflands.[3] Seine Arbeit umfasst die Einführung der Äthylgruppe in die Körper: Acetessigester, Äthylacetessigester, Thiocarbanilid, Thiacetanilid und einige Oxime. Sie zeigt, das diese Körper bei ihrer Alkylierung dem Gesetz der Massenwirkung gehorchen, und dass die Reaktion, wie auch die vorher genannten Autoren gefunden haben, als eine Reaktion zweiter Ordnung verläuft.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante lässt sich nach der bekannten Gleichung der bimolekularen Reaktion: $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{x}{a-x}$ berechnen unter der Vorausetzung, dass sich die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen der reagierenden Stoffe vollzieht. Weiter geht aus dieser Arbeit hervor, dass die Reaktion mit grösster Wahrscheinlichkeit als eine Ionenreaktion aufzufassen ist. Es stellte sich nämlich heraus, dass die Geschwindigkeitkonstante mit zunehmender Verdünnung wächst, und dass der Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten eine Erniedrigung der Konstante hervorruft.

Was das Lösungsmittel, den Alkohol, betrifft, so ersieht man aus der Arbeit, dass das Vorhandensein von geringen Mengen Wasser eine schwache Beschleunigung der Reaktion zur Folge hat.

[1] Ber. d. D. Chem. Ges: **20.** — 1507, — 2766, und — 2580 [1888].
—»— : **22.** — 429, 514, 1531, 537, 705 und 3101 [1889].
—»— : **23.** — 1680, 2163, 2746, 3319, und 3331 u. s. w. [1890].

[2] Vergl. unten sowie die auf Seite 3 citierte Abhandlung.

[3] Dissertation der Universität Heidelberg, 1902.

Auch in anderen von H. Goldschmidt mit O. Udby, M. Eckhard und A. K. Brynildsen[1] gemeinschaftlich ausgeführten, zum Teil noch nicht veröffentlichten, Arbeiten sind viele Tatsachen gefunden worden, die alle darauf hindeuten, dass die Alkylierung als eine Ionenreaktion aufzufassen ist.

Mit dem Fortschreiten dieser Arbeiten gab sich immer mehr und mehr eine auffallende Gesetzmässigkeit zu erkennen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die Natur des Alkyl- oder Arylrestes, welche Träger der alkylierbaren Gruppen sind, z. B. der Oximgruppe, die Geschwindigkeitskonstante auffallend wenig beeinflusst.

So gaben Thioverbindungen, wie Thiocarbanilid, Thiacetanilid wie auch eine Anzahl verschiedenartig substituirter Thioharnstoffverbindungen, Konstanten, die ungefär von der Grösse 0.5 waren. Diese Zahl bezieht sich auf 0.05 — normale Lösungen und eine Temperatur von 25°.

Ebenso gaben die bis jetzt untersuchten aromatischen syn-Aldoxime in einer 0,1 normalen Konzentration bei 25° Konstanten von der ungefähren Grösse 0,15 und bei 45° um rund 1,0.

Bei den anti-Aldoximen liegen die Konstanten um 0,014 bei 25°, bezw. um 0,13 bei 45°.

Schon Conrad und seine Mitarbeiter haben gefunden, dass die Einwirkung verschiedener Jodalkyle auf Natrium-Äthylat und Propylat mit nahezu der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Die Geschwindigkeiten der Methylierung des Phenols und der drei Kresole liegen einander gleichfalls sehr nahe.

Auf Anregung des Herrn. Prof. Dr. Goldschmidt unternahm ich das weitere Studium der Oxime, um wenn möglich zur Kenntniss der Art und Weise, in welcher das Oxim an der Reaktion teilnimmt, beizutragen, weiteres Material über die Wirkungsweise des Äthyljodides herbeizuschaffen und die Beeinflussung der Konstante durch Variieren des Kohlenwasserstoffrestes zu studieren.

Nachdem nun in den letzten Jahren die Methoden zur

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie **14.** — 581 [1908.]

Darstellung von reinem, wasserfreiem Alkohol verbessert worden waren, erschien es erwünscht auch den Einfluss der letzten Resten von Wasser auf die Reaktion kennen zu lernen.

Meine Untersuchung erstreckt sich auf:

Aromat. syn-Aldoxime.	*Benz-syn-Aldoxim*	Tab.	No.	5	bis	44
	Anis-syn-Aldoxin	»	»	72	»	75
	Cumin-syn-Aldoxim	»	»	80	»	83
Aromat. anti-Aldoxime.	*Benz-anti-Aldoxim*	»	»	45	»	63
	Anis-anti-Aldoxim	»	»	64	»	71
	Cumin-anti-Aldoxim	»	»	76	»	79
	o-Toluyl-anti-Aldoxim	»	»	84	»	87
	m-Toluyl-anti-Aldoxim	»	»	88	»	91
	p. Dimethylamidobenz-anti-Aldoxim	»	»	92	»	95
Aromat. Ketoxime.	Benzophenonoxim	»	»	96	»	99
	α-Benzilmonoxim	»	»	100	»	103
	γ-Benzilmonoxim	»	»	104	»	107
	Campheroxim	»	»	108	»	111
Aliphat. Ketoxim.	Acetoxim	»	»	112	»	119
Aliphat. Aldoxime.	Propyl-Aldoxim	»	»	120	»	123
	Oenanth-Aldoxim	»	»	124	»	129

Die Arbeit umfasst auch einige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Benz- und Anis-Aldoxim in deren beiden Modifikationen. Tab. 130—177.

Zusammenstellung der Resultate und Theoretisches.

Die Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind:

1) Die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser hat keinen grossen Einfluss auf die Alkylierung der Oxime; ein kleiner Wassergehalt des Alkohols hat nur eine schwach beschleunigende Wirkung auf die Reaktion zur Folge.

2) Die Alkylierung ist als eine Ionenreaktion aufzufassen; die Konstante wächst mit zunehmender Verdünnung der reagierenden Stoffe; ein Zusatz an Jodnatrium erniedrigt die Konstante.

3. Die Oxim-Natriumsalze sind in alkoholischer Lösung mehr oder weniger alkoholytisch gespalten. Die Konstante dieser Spaltung der syn-Aldoxime liegt bei etwa 0,02, diejenige der anti-Aldoxime bei rund 0,004. Diese Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 25°. Bei 45° ist die Alkoholyse lange nicht so hervortretend, wie bei 25°; die Konstante beträgt hier etwa 0,001, resp. 0,0003.

4) Die Reaktion des Oxims erfolgt in der Weise, dass das negative Ion des elektrolytisch gespaltenen Salzes als reagierender Bestandteil fungiert.

5) Das Äthyljodid beteiligt sich entweder als solches an der Reaktion oder falls es zum geringen Teil elektrolytisch gespalten sein sollte, mit seinen beiden Ionen.

6) Das im Laufe der Reaktion fast immer zu beobachtende Sinken der Konstante hat seinen wesentlichen Grund in der Bildung von Jodnatrium. Bei den syn Aldoximen ist auch eine Umlagerung in die entsprechende anti-Form zu vermuten.

7) Die Alkylierungsgeschwindigkeit der syn-Aldoxime liegt in Bezug auf 0,1 normale Lösungen bei 25° um 0,17, und bei 45° um etwa 1,00. Die anti-Aldoxime, die ungefähr 8 Mal langsamer reagieren als ihre entsprechende syn-Form, zeigen Konstanten, die bei 25° bei ungef. 0,018 liegen, und bei 45° bei etwa 0,15.

8) Die Ketoxime stehen in dieser Hinsicht den anti-Aldoximen nahe, und die aliphatischen Aldoxime haben Konstanten, die etwas höher liegen als diejenigen der anti-Aldoxime; sie scheinen aber diesen näher zu stehen als den syn-Aldoximen. (Vgl. Übersichtstabelle.)

9) Die aus der elektrolytischen Leitfähigkeit der Oxim Natriumsalze abgeleiteten Werte der alkoholytischen Spaltungskonstanten stimmen, unter Berücksichtigung der Fehlerquellen und der hypotetischen Berechnung derselben annähernd überein mit den Werten, die sich aus den Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben.

Um die Übersicht zu erleichtern, sollen hier die gefundenen Konstanten zusammengestellt werden.

Ich habe die Erlaubniss erhalten, auch die anderen Resultate, die im Laboratorium in Kristiania auf diesem Gebiete gewonnen sind, anzugeben, wofür ich Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt und seinen oben genannten Mitarbeitern zu vielem Danke verpflichtet bin.

Diese nicht von mir gefundenen Zahlen sind durch * gekennzeichnet.

Aromatische Aldoxime, Lösung = 0,1 n.

	Anti-Aldoxime.		Syn-Aldoxime.	
	25 °.	45 °.	25 °.	45 °.
$C_6H_5CH:NOH$	0,0166	0,137	0,190	1,000
o-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0159	0,133	—	—
m-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0152	0,132	—	—
* p-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0178	0,143	0,171	0,985
p-$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0200	0,178	0,165	1,000
p-$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0204	0,180	0,166	0,982
* o-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0142	0,118	—	—
* m-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0113	0,110	0,169	0,941
* p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0150	0,125	0,194	1,070
p-$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$	0,0233	0,197	—	—
* $C_4H_3O \cdot CH:NOH$	0,0199	0,147	0,119	0,614

Aliphatische Aldoxime, 0,1 n.

	25 °.	45 °.
$C_2H_5 \cdot CH:NOH$	0,0303	0,237
$C_6H_{13} \cdot CH:NOH$	0,0474	0,351

Ketoxime 0,1 n.

	25 °.	45 °.
$(CH_3)_2:C:NOH$	0,0189	0,137
$(C_6H_5)_2:C:NOH$	0,0325	0,246
$C_6H_5:C:O$ α.—	0,0202	0.153
$C_6H_5:C:NOH$ γ.—	0,0236	0,180
$C_{10}H_{16}:NOH$	0.0150	0,121

Thioverbindungen 0,05 n.

	25 °.
* $(C_6H_5NH)_2 : C : S$	0,52
* $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \\ p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \end{matrix} \!\!\rangle C : S$	0,57
* $p(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2 : C : S$	0,61
* $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \\ m\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \end{matrix} \!\!\rangle C : S$	0,26
* $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \\ C_3H_5NH \end{matrix} \!\!\rangle C : S$	0,28
* $C_6H_5N \cdot H \cdot C : S \cdot OC_2H_5$	0,50
* $C_6H_5 \cdot NH \cdot C : S \cdot CH_3$	0,49

In alkoholischer Lösung sind die Natrium-Oxim-Salze mehr oder weniger alkoholytisch gespalten, z. B.

$$C_6H_5 \cdot CH : NONa + C_2H_5OH = C_6H_5 \cdot CH : NOH + C_2H_5ONa.$$

Das in Lösung als Salz vorliegende Oxim ist nun auch zum Teil elektrolytisch gespalten:

$$C_6H_5 \cdot CH : NONa = C_6H_5 \cdot CH : NO' + Na.$$

Wenn nun die Alkoholyse dem Gesetz der Massenwirkung nach folgender Gleichung unterworfen wäre,

$$\frac{\text{Freies Oxim} \times \text{Alkoholat}}{\text{Salz}} = \varkappa,$$

so müsste auch das Vorhandensein von überschüssigem Oxim eine Zurückdrängung der Spaltung bewirken. Dieses würde nun wieder eine Vergrösserung der Konzentration des Salzes bedeuten.

Wenn das Oxim als Salz zur Reaktion kommt, so würde eine Zugabe von überschüssigem Oxim eine Steigerung der

Alkylierungsgeschwindigkeit zur Folge haben. Wir sollten auch erwarten, dass, wenn ein genügend grosser Überschuss an Oxim vorhanden wäre, die Alkoholyse praktisch zurückgedrängt und dann ein weiterer Zusatz die Alkylierungsgeschwindigkeit nicht weiter beeinflussen würde.

Bei dem Benz-syn- und anti-Aldoxim (Tab. 29 bis 36 und 41 bis 44, bezw. 54 bis 57 und 58 bis 59) ist es mir, wie auch beim Acetoxim (Tab. 116—119), gelungen nachzuweisen, dass bei konstant gehaltener Konzentration des Äthyljodides und Natriumalkoholats, eine Steigerung der Konstante durch Zusatz an überschüssigem Oxim stattfindet, und dass die Konstante sich bei einem genügend grossen Überschuss einem Maximum nähert.

Die Annahme, dass die Oxim-Natriumsalze in alkoholischer Lösung in Natriumion und Oximion teilweise gespalten sind, findet eine Stütze an der Tatsache, dass die Konstante mit zunehmender Verdünnung wächst, wie auch darin, dass der Zusatz eines gleichionigen, starken Elektrolyten, Jodnatrium, eine bedeutende Erniedrigung der Konstante zur Folge hat (Tab. 19 bis 22; bezw. 23—25, und 60 bis 63.).

Letztere Beobachtungen hat schon Fritz Hanfland gemacht, und sie sind durch die von mir gefundenen Daten völlig bestätigt worden.

Wir werden also zu der Annahme gezwungen, dass das Oxim in Form des negativen Ions seines elektrolytisch gespaltenen Salzes zur Reaktion gelangt.

Betreffs des Äthyljodides sehen wir aus den Tabellen 26 bis 28 und 70 bis 71, dass dieses keinen Einfluss auf die Konstante hat, falls es im Überschuss vorhanden ist. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist direkt proportional der Gesamtkonzentration des Äthyljodides.

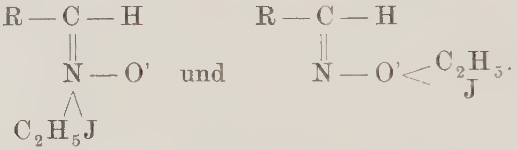
Hieraus ziehen wir den Schluss, dass es als solches, oder dass es mit seinen beiden Ionen, Alkylion und Jodion, sich an der Reaktion beteiligt. Es ist aber ausgeschlossen, dass es nur mit dem einen seiner Ionen reagiere, da dieses mit der Proportionalität zwischen der Konzentration und der Geschwindigkeit in Widerspruch stehen würde.

Wir müssen deshalb annehmen, dass das Äthyljodid, bezw. seine beiden Ionen mit dem negativen Ion des Oximsalzes intermediär zu einem Komplexion zusammentreten, welches bei seinem Zerfall das Endprodukt der Alkylierung liefert.

Bei den anti-Aldoximen, die bei ihrer Alkylierung nur Sauerstoffäther liefern, ist wohl dieses Komplexion als:

$$R - CH = N - O' < {}^{C_2H_5}_{J} \text{ aufzufassen.}$$

Bei den syn-Aldoximen, die bei der Alkylierung hauptsächlich Stickstoffäther, daneben auch kleine Mengen von Sauerstoffäther bilden, müssen wir uns die gleichzeitige Bildung von zwei Komplexionen nebeneinander denken, nämlich:



Die Alkylierung setzt sich demnach aus zwei nacheinander verlaufenden Reaktionen zusammen; z. B.:

$$1)\quad R \cdot CH : NO' + C_2H_5J = R \cdot CH : NO' < {}^{C_2H_5}_{J} \quad \text{und}$$

$$2)\quad R \cdot CH : NO' < {}^{C_2H_5}_{J} = R \cdot CH : NO \cdot C_2H_5 + J'.$$

Nun kann sich die Bildung des Komplexions mit messbarer Geschwindigkeit vollziehen, und die Abspaltung des Jodions mit unendlich grosser Geschwindigkeit vor sich gehen. Oder es kann sich auch ein Gleichgewichtzustand zwischen Oximion, Äthyljodid und Komplexion mit unendlich grosser Geschwindigkeit einstellen, während dann das Komplexion mit messbarer Geschwindigkeit in Äther und Jodion zerfällt.

Reaktionskinetisch ist das nicht zu unterscheiden; da aber im allgemeinen die Bildung von Komplexionen sehr schnell zustande kommt, ist wohl die zweite Reaktion als

diejenige anzusehen, deren Geschwindigkeit eingentlich gemessen wird.[1]

Die Tatsache, das die verschiedenen Glieder einer Körperklasse unter einander immer Konstanten aufweisen, die von beinahe derselben Grösse sind, scheint darauf hinzudeuten, dass die Geschwindigkeit der Alkylierung vorwiegend von der Natur des Elementes, an welches die Alkylgruppe gebunden wird, abhängt.

Die Zusammensetzung desjenigen Teils des zu alkylierenden Körpers, welcher an den Oximrest gebunden ist, scheint dagegen nur einen sehr geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion auszuüben. Vgl. die Übersichtstabelle Seite 6 und 7.

[1] Nach Fertigstellung dieser Untersuchnungen kam in Ber. d. D. Chem. Ges. **41** — 3199 (1908) eine Arbeit von S. F. Acree und mehreren Mitarbeitern heraus, in welcher ähnliche Ansichten über den Verlauf des Alkylierungsprocesses ausgesprochen sind. Durch Vergleich mit älteren Arbeiten von Acree in American Chem. Journal ergibt sich, dass er diese Auschauungen schon 1907 dargelegt hat.

Vgl. H. Goldschmidt: Zeitschr. f. Elektrochemie (1909) **15.** — 10.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Der Äthylalkohol.

Wie schon in der Einleitung bemerkt worden ist, bildet diese Arbeit eine Fortsetzung einer Anzahl verschiedener Untersuchungen des Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt und seiner Schüler, unter anderen auch der oben zitierten Dissertation des Herrn Dr. Fritz Hanfland. Es geht aus seiner Untersuchung hervor, dass die Anwesenheit von Wasser eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktion ausübt, soweit sich seine Untersuchung erstreckt: nämlich auf 96-prozentigen, 99,9-prozentigen und auf «absoluten» Alkohol.

Dieser damals für «absolut» geltender Alkohol, muss aber noch Spuren von Wasser enthalten haben, wie dies aus der Beschreibung seiner Darstellung hervorgeht. Dieselbe ist nämlich durch Kochen des gewönlichen 95– 96-prozentigen Alkohols über Kalk geschehen, und die Güte des Präparates ist mittels seines spez. Gewichtes und Prüfen mit wasserfreiem Kupfersulfat festgestellt worden.

Man muss aber wohl für derartig hochprozentige Alkohole diese Prüfungsmethoden als nicht genügend scharf ansehen. Besonders gilt dieses hinsichtlich der Reaktion mit Kupfersulfat, auch sind wohl die Angaben über das spez. Gewicht solcher Alkohol-Wasser-Gemische nicht ganz ausreichend.

Im Nachstehenden werde ich einige Versuche angeben, die ausgeführt wurden, um den Einfluss dieser kleinen Spuren von Wasser auf die Reaktion zu prüfen.

Die Frage, wie man absolut wasserfreien Alkohol darstellt, ist eine sehr alte. Die Vorschriften zu dessen Gewinnung sind leider bloss angedeutet.

Soubeiran soll wasserfreien Alkohol erhalten haben durch mehrmaliges Destillieren von 97-prozentigen Alkohol mit 250 g Ätzkalk pro Liter. Der Autor gibt aber keine Auskunft bezüglich des spez. Gewichtes seines so erhaltenen Alkohols.[1]

Mendelejew, der viermal, jedes Mal über ein Stück Ätzkalk destilliert, zeigt, dass der so erhaltene Alkohol nicht unbedeutende Schwankungen bezüglich seines spez. Gewichtes aufweist.[2]

Erlenmeyer ist anscheinend der erste, der ein längeres Kochen des Alkohols über Ätzkalk am Rückflusskühler empfielt.[3] Es fehlen aber auch hier Angaben über die Reinheit des so erhaltenen Alkohols, nur gibt der Verfasser an, dass bei einem 5 Prozent übersteigenden Wassergehalt des Alkohols ein zwei- oder mehrmaliges Kochen notwendig ist.

Ausführliche Mitteilungen über die erreichbaren Resultate sowie bezüglich der Gewichtsverhältnisse von Ätzkalk zu Alkohol, wie der Dauer der Einwirkung findet man in Kailans Abhandlung: Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk.[4]

Als geeignetestes Verhältniss ist hier 0,55 kg Ätzkalk auf 1 Liter Alkohol, 92- bis 94-prozentig, empfohlen; nach 6-stündigem Kochen kann ein 99,9-prozentiger Alkohol (Gew. Proz.) abdestilliert werden.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes hat auch Kailan das spez. Gewicht benutzt.

Die letzten Spuren von Wasser lassen sich jedoch in dieser Weise nicht entfernen, was auch aus den Tabellen Kailans hervorgeht.

[1] Annalen d. Pharmacie **30** — 356 [1839].

[2] Zeitschr. f. Chemie 1865 — 260.

[3] Liebigs Annalen d. Chem. u. Pharmacie **160** — 249 [1871].

[4] Monatshefte für Chemie **28** — 927 [1906] und **27** — 543 [1907].

Das in den Laboratorien gebräuchliche Verfahren zur vollständigen Entwässerung mittels metallischen Natriums hat auch mehrere Nachteile und führt nicht sicher zu zufriedenstellenden Resultaten.[1]

Ein vollständig wasserfreier Alkohol ist zur Zeit wohl nur nach dem Verfahren von L. W. Winkler[2] zu erhalten.

Diese Methode besteht in einem wiederholten Kochen des Alkohols am Rückflusskühler über Feilspänen von metallischem Calcium. Die Hauptmenge des Wassers wird hier durch mehrstündiges Kochen über 20 g Calcium pro Liter beseitigt und die letzten Spuren werden dann durch das zweite Kochen entfernt; hierbei genügen aber wenige Gramme pro Liter, um das Wasser völlig zu binden.

Die Methode führt bequem und sicher zum Ziel, ist aber etwas teuer.

Die Versuche zu einem völlig wasserfreien Alkohol durch Kochen über Kalk zu gelangen, sind nicht gelungen; auch durch wiederholtes, 10 stündiges Kochen über frischem Kalk waren die letzten Wasserreste nicht zu entfernen.

Die Operation wurde in einem grösseren Blechkessel vorgenommen; dieser war mit sehr guten Korken verschlossen, während die obere Öffnung des Rückflusskühlers andauernd ein Natronkalkrohr trug.

Man könnte vielleicht den Zweifel hegen, dass Korkverschlüsse für diesen Zweck nicht völlig zuverlässig seien; um hierüber Gewissheit zu erlangen, habe ich die Operation in Einschliffapparaten wiederholt. Es kam dabei der Alkoholdampf mit anderen Substanzen als Glas und Kalk nicht in Berührung.

Das in dieser Weise erhaltene Präparat enthielt aber auch noch Spuren von Wasser, so dass die Methode von L. W. Winkler als die einzig brauchbare übrig blieb.

Die für meine Zwecke geeigneteste Herstellungsweise des reinen Alkohols war eine Kombination des Kalk- und Calciumkochens:

[1] Atti del IV Congresso Internazionale di Chimica Applicata (Rom 1906, Bd. 6 S. 159).

[2] Ber. d. D. Chem. Ges. **38** — 3612 [1905].

Nachdem der ca. 96-prozentige Alkohol durch 8- bis 10-stündiges Kochen über Kalk (wenigstens 600 g pro Liter) von der Hauptmenge des Wasser befreit worden war, wurden die letzten Reste durch einmaliges Kochen über Calciumgries (10 g pro Liter) entfernt

Es werden hierdurch beträchtliche Mengen an Calcium gespart, und die Vollständigkeit des Entwässerns lässt nichts zu wünschen übrig. Die Verluste an Alkohol übersteigen nicht 8 bis 10 Prozent der ursprünglichen Menge.

Der bei meiner Untersuchung verwendete Alkohol wurde immer genau auf seine Reinheit geprüft. Wie angedeutet, geben die üblichen Prüfungsmethoden für die letzten Spuren von Wasser nicht ganz zufriedenstellende Resultate, weshalb immer die von H. Goldschmidt angegebene angewendet wurde.[1]

Es wurde hierzu eine 0,2-normale Lösung von sorgfältig getrockneter Phenylessigsäure in dem zu prüfenden Alkohol hergestellt, und eine gleichfalls 0,2-normale alkoholischer Salzsäure, die beide bei 25° eingestellt wurden.

Die Geschwindigkeit der Alkylierung der Phenylessigsäure ist nun leicht zu messen (durch Titration) und sie gibt mit grosser Genauigkeit den Wassergehalt des Alkohols an.

Unten sind einige Tabellen angegeben, aus denen es hervorgeht, dass ein völlig wasserfreier Alkohol nicht durch Kochen über Kalk allein zu erhalten ist, sondern erst

[1] Zeitschr. f. Phys. Chemie: **60** — 728 [1907]. — Atti del VI Congresso Internazionale di Chimia applicata, Bd. **6**, 159. — Pharmacia, Tidskrift for Kemi og Farmaci, **1906** Nr. 20.

[3] Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$n + r + a = \frac{kt + x}{\ln \frac{a}{a - x}}$$

n ist der gesuchte Wassergehalt des Alkohols; die Konstante r ist zu 0,15 angenommen; a ist die Normalität der Phenylessigsäure, die immer gleich 0,1 n gewählt war; k ist als Mittel aus vielen Versuchen gleich 0,319 gesetzt.

entsteht, wenn das so gewonnene Produkt mit Calciumgries weiter gekocht wird.

Obwohl sich die Güte des Alkohols mittels des Pyknometers einigermassen genau bestimmen lässt, wurde diese Methode gänzlich verworfen, wegen der Umständlichkeit ihrer Ausführung und der vielen Fehlerquellen, die sie bietet; z. B. in dem peinlichen Einhalten der Temperatur, was beim Arbeiten im Thermostaten ganz wegfällt.

Bestimmungen des Alkohols.

Nr. 1.

Minuten	a—x	x	n . (H_2O)
6,—	8,38	1,62	0,0221
18,—	5,95	4,05	0,0327
60,—	2,25	7,75	0,0158

5 Liter Alkohol 96 % über 3 kg Kalk 10 St. im Blechkessel am Rückflusskühler gekocht.

Im Mittel ca. 0,02 n. ɔ: 99,96 Gew. % Alkohol.

Nr. 2.

Minuten	a—x	x	n . (H_2O)
6,—	8,42	1,58	0,0273
18,—	6,10	3,90	0,0225
36,—	4,05	5,95	0,0276
54,—	2,62	7,38	0,0259

5 Liter Alkohol + 3 kg Kalk (+ 3) 2 Mal im Blechkessel, je 10 St., gekocht.

Im Mittel ca. 0,027 n ɔ: 99,94 Gew. % Alkohol.

Nr. 3.

Minuten	a—x	x	n . (H_2O)
6,	8,37	1,63	0,0209
18,-	6,02	3,98	0,0170
36,—	3,88	6,12	0,0168

4 Liter Alkohol + 2,4 kg Kalk 2 Mal, je 10 St. im Einschliffapparat gekocht.

Im Mittel ca. 0,0182 n ɔ: 99,96 % Alkohol.

Forts.

No. 4.

Minuten	a—x	x	n. (H_2O)	
6,—	8,12	1,88	—0,0066	Alkohol von Nr. 3 mit 1 %
18,—	5,82	4,18	+0,0040	Calciumgries 6 St. im Einschliff-
36,—	3,50	6,50	—0,0053	apparat gekocht.
54,—	2,40	7,60	+0,0044	

Im Mittel = —0,00175 n d. Keine Spur von Wasser vorhanden.

Die Darstellung der Oxime[1]

geschah bis auf wenige Ausnahmen in der üblichen Weise. Der betreffende Aldehyd bezw. das Keton wurde in der eben notwendigen Alkoholmenge gelöst und dann mit einem geringen Überschuss einer ziemlich konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, das zuerst mit der berechneten Menge Soda neutralisiert war, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde meistens über Nacht stehen gelassen, wonach das Oxim durch viel Wasser, nötigenfalls nach vorhergehendem Vertreiben der Hauptmenge des Alkohols gefällt wurde.

Das in dieser Weise gewonnene Rohprodukt bestand in der Regel aus einer Mischung der syn- und anti-Modification (bei den Aldoximen). Für die Gewinnung der reinen anti-Form genügte ein sorgfältiges, fractioniertes Umkrystallisieren.

Um zur syn-Form zu gelangen, wurde die ätherische Lösung des Rohproduktes mit trockenem Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, wobei sich das salzsaure syn-Aldoxim krystallinisch ausschied; dieses wurde rasch abgesaugt, durch Eintragen in kalte Soda- oder Ammoniaklösung in das freie syn-Oxim übergeführt und aus Ligroin umkrystallisiert.

Die beiden Benzaldoxime wurden nicht in alkoholischer, sondern in stark alkalischer Lösung gewonnen. Als Fällungsmittel diente Kohlendioxyd, das unter guter Kühlung ein-

[1] Es kamen ausschliesslich reine Reagentien von C. A. F. Kahlbaum zur Verwendung.

geleitet wurde. Die syn-Form stellte ich, wie vorher, aus dem salzsauren Salze dar. Bei der Darstellung der reinen anti-Form stellten sich Schwierigkeiten ein, da sie schlecht krystallisierte, und mir nicht Substanz zum Impfen zur Verfügung stand. Ein glücklicher Zufall wollte es aber, dass die Aussentemperatur während der Weihnachtsferien eine sehr niedrige war (ungef. — 15° bis — 20°); der Körper wurde im Exsiccator ins Freie gestellt, und krystallisierte dann schön aus, wonach er sich aus Ligroin umkrystallisieren liess, und gut haltbar war.

Der Schmelzpunkt einiger der Oxime lag um 1° bis 3° höher als in der Litteratur angegeben. Wahrscheinlich hat dieses seinen Grund in der Anwendung besonders reiner Ausgangsmaterialien.

Um die Reinheit der anti-Aldoxime zu prüfen, kam zum Teil die von Beck und Hase angegebene Reaktion[1] zur Verwendung. Der Körper wurde nämlich in Alkohol gelöst und mit einem Tropfen einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid oder Kupfersulfat versetzt. Trat keine Farbenreaktion, Blutrot- bis Tiefblaufärbung, ein, so war das Produkt als rein anzusehen.

Es muss aber bemerkt werden, dass diese Probe nicht immer anwendbar ist, da die Anwesenheit gewisser Gruppen, z. B. Aminogruppen, gleichfalls zu Farbenreaktionen führen kann.

Die Ausführung der Messungen

war immer die gleiche und zwar die folgende wie sie H. Goldschmidt und seine Mitarbeiter angegeben haben.[2]

Zur genauen Einhaltung der Temperatur dienten zwei geräumige Wasserbadthermostaten, die mit Toluolregulatoren und Rührer versehen waren. Die Temperatur, deren Schwankungen 0.1 nicht überstiegen, wurde mit einem Normalthermometer auf 25° bezw. 45° eingestellt. Der auf die letztere Temperatur erwärmte Thermostat war zur

[1] Liebigs Annalen **355,** 29. [1907]; vergl. Chem. Centralblatt, 1907 II — 1164.

[2] Vgl. Anmerkung 3 auf seite 2.

Verhütung der Wasserverdampfung mit einer Ölschicht versehen.

Um mit den zum Teil schwer zugänglichen Oximen möglichst sparsam umzugehen, habe ich fast immer die in Frage kommende Lösung in Mengen von 55 cm^3 von der betreffenden Normalität 0,1-n, 0,2-n u. s. w. hergestellt. Dadurch bin ich im Stande gewesen, mit der Pipette zwei Portionen von je 25 cm^3, (für parallele Versuche) herauszuziehen.

Das Auffüllen der Messkolben bis zur Marke geschah im Thermostaten, das Abwägen des Oxims immer auf der Präzisionswage.

Die Lösung des Natriumalkoholates, die stets frisch dargestellt verwendet wurde, stellte ich her durch Auflösen von metallischem Natrium in Alkohol, der sich in einem Messkolben befand; dieser war mittels einer Natronkalkröhre verschlossen. Durch Titration und eventuelles Auffüllen mit temperiertem (25°) Alkohol liess sich die gewünschte Normalität erreichen.

Das Abwägen des Äthyljodides erfolgte im Messkolben und es genügte dafür eine empfindliche Apothekerwage. Das Lösen wurde möglichst rasch vorgenommen und das genaue Einstellen im Thermostaten ausgeführt.

Nach der Bereitung dieser Lösungen wurde die Oximlösung mit dem Natriumalkoholat vermischt, d. h. die Lösung des Oxim-Natriumsalzes dargestellt; diese blieb im Thermostaten so lange stehen, bis sie genau auf die Temperatur eingestellt war. Erst dann wurde die Lösung des Äthyljodides hinzugefügt.

Als Anfangzeit der Reaktion wurde diejenige Zeit notiert, bei welcher die Äthyljodidpipette zur Hälfte ausgeflossen war. Nach raschem Umschütteln blieb das Gemisch, bis die Zeit zur ersten Probeentnahme abgelaufen war, ruhig stehen.

Bei kürzeren Zeitintervallen wurde die Zeit mittels einer Sekundenuhr gemessen.

Als Reaktionsgefässe dienten Glasflaschen, die mit sehr gut eingeschliffenen Stöpseln versehen waren.

Es wurde genau darauf geachtet, dass alle Gefässe aufs sorgfältigste getrocknet waren, und dass das Öffnen und Schliessen derselben bei der Entnahme von Proben rasch geschah.

Die erforderlichen Mengenverhältnisse, z. B. für Versuch No. 5 erhielt ich auf folgender Weise: Zu 25 cm^3 der Lösung des Benz-syn-Aldoxims, 0,2-norm. wurden 12,5 cm^3 Natriumalkoholat, 0,4-norm., hinzugegeben; die Mischung wurde im Thermostaten wieder auf 25° gebracht und dann mit der Lösung des Äthyljodides, gleichfalls 12,5 cm^3 0,4-norm., gemischt. Es resultierten dabei 50 ccm eines Gemisches der drei Stoffe, in welchem alle drei in einer Konzentration von 0,1 norm. vorhanden waren. Diese Quantität war für meine Zwecke hinreichend, da sie vier Probeentnahmen, je 10 ccm, gestattete.

Die Intervalle wurden dann so gewählt, dass die Proben wenn möglich um die Mitte der zur Vollendung des entsprechenden Viertels der Reaktion nötigen Zeit genommen wurden.

Die Bestimmung des nicht alkylierten Oximsalzes $(a - x)$ erfolgte in der Weise, dass 10 cm^3 mit der Pipette dem Reaktionsgemische entnommen und in 50 cm^3 Wasser eingegossen wurden. Aus dem Oximsalze spaltet das Wasser das Natrium in Form von Natriumhydroxyd ab. Letzteres wurde mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure zurücktitriert.

Der Einfluss der Konzentrationsänderungen ist im Wesentlichen bei dem Benz-syn- und -anti-Aldoxim, als den ersten Vertretern der aromatischen Aldoxime, studiert worden.

Die anderen Oxime sind bis auf einige Ausnahmen nur unter «normalen» Bedingungen untersucht worden, um die «Familienähnlichkeit» zu konstatieren; d. h. ihre Alkylierungsgeschwindigkeiten wurden für Lösungen, die in Bezug auf Oxim, Natriumalkoholat und Äthyljodid 0,1 normal waren, bei 25° und bei 45° gemessen.

Die hierzu gehörigen Tabellen werden später nicht näher erläutert werden.

Benz-syn-Aldoxim . . . . . $C_6H_5-C(=N-OH)-H$

Einfluss geringer Mengen von Wasser.

Nr. 5.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
9,—	8,58	1,42	0,1839	Na-alkt.	0,1 n
27,—	6,80	3,20	0,1743	C_2H_5J	0,1 n
75,—	4,55	5,45	0,1597	25°-Alkohol ca. 99,2 %	
250,—	2,28	7,72	0,1361	(Handels-absolut.)	

Nr. 6.

Minuten	a—x	x	K		
10,1	8,35	1,65	0,1956	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
25,2	7,10	2,90	0,1621	Na-alkt.	0,1 n
95,—	4,25	5,75	0,1424	C_2H_5J	0,1 n
240,—	2,3	7,70	0,1395	25°-Alkohol 99,85 %	

Nr. 7.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	8,45	1,55	0,1834	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
29,5	6,65	3,35	0,1709	Na-alkt.	0,1 n
95,—	4,20	5,80	0,1454	C_2H_5J	0,1 n
254,—	2,30	7,70	0,1318	25°-Alkohol 99,85 %.	

Nr. 8.

Minuten	a—x	x	K		
9,—	8,60	1,40	0,1809	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
27,—	6,75	3,25	0,1783	Na-alkt.	0,1 n
90,—	4,15	5,85	0,1566	C_2H_5J	0,1 n
204,—	2,18	7,82	0,1758?	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 9.

Minuten	a—x	x	K		
9,—	8,55	1,45	0,1885	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
27,—	6,80	3,20	0,1743	Na-alkt.	0,1 n
85,—	4,28	5,72	0,1573	C_2H_5J	0,1 n
360,—	1,65	8,35	0,1406	25°-Alkohol 100 %.	

Forts.

Nr. 10.

Minuten	a—x	x	K		
9,0	8,52	1,48	0,1930	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
27,—	6,78	3,22	0,1759	Na-alkt	0,1 n
85,—	4,25	5,75	0,1592	C_2H_5J	0,1 n
360,—	1,65	8,35	0,1406	25°-Alkohol 100 %.	

Wie aus diesen 6 Tabellen hervorgeht, übt die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser keinen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion aus. Man darf aber wohl sagen, das es schwach beschleunigend wirkt.

Erst wenn der Wassergehalt des Alkohols auf einige Prozente gestiegen ist, kann man eine erhebliche Steigerung der Konstante wahrnehmen.[1]

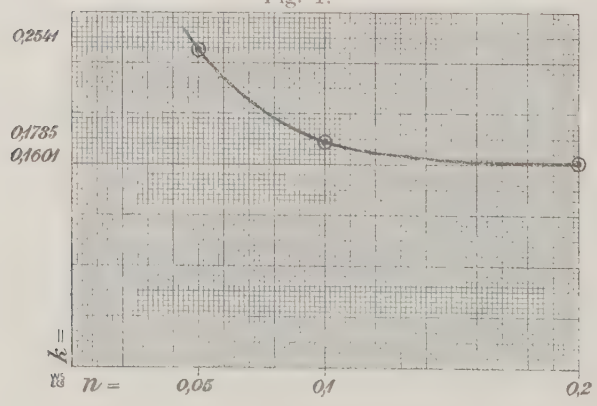
Da das Benz-syn-Aldoxim der erste Vertreter der aromatischen syn-Aldoxime ist, war es auch erwünscht, seine Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Verdünnung der reagierenden Stoffe zu untersuchen.

Eine Steigerung der Konstante ist in der Tat beobachtet worden. Die Kurve, Tafel 1, die sich auf die Anfangswerte der Konstanten bezieht, veranschaulicht dieses deutlich.

Die Konstanten sind:

n =	0,005	0,1	0,2
k =	0,2541	0,1785	0,1601

Fig. 1.



[1] Oben cit. Dissertation von Fritz Hanfland.

Einfluss einer Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe.[1]

Minuten	a—x	x	K		
				Nr. 11.	
14,—	8,48	1,52	0,2560	Benz-syn.Aldoxim	0,05 n
35,—	7,40	2,60	0,2008	Na-alkt.	0,05 n
120,—	4,95	5,05	0,1700	C_2H_5J	0,05 n
487,—	1,95	8,05	0,1559	25°-Alkohol 99,94 %.	
				Nr. 12.	
14,—	8,50	1,50	0,2521	Benz-syn-Aldoxim	0,05 n
35,—	7,40	2,60	0,2008	Na-alkt.	0,05 n
120,—	5,00	5,00	0,1667	C_2H_5J	0,05 n
500,—	2,48	7,52	0,1213	25°-Alkohol 99,94 %.	
				Nr. 13.	
5,—	17,28	2,72	0,1574	Benz-syn-Aldoxim	0,2 n
15,—	13,40	6,60	0,1638	Na-alkt.	0,2 n
50,—	7,87	12,13	0,1541	C_2H_5J	0,2 n
120,—	4,65	15,35	0,1375	25°-Alkohol 99,94 %.	
				Nr. 14.	
5,—	17,20	2,80	0,1628	Benz-syn-Aldoxim	0,2 n
15,—	13,48	6,52	0,1612	Na-alkt.	0,2 n
50,—	7,95	12,05	0,1516	C_2H_5J	0,2 n
120,—	4,72	15,28	0,1358	25°-Alkohol 99,94 %.	

Das stets beobachtete Sinken der Konstante könnte im Falle der syn-Aldoxime seine Erklärung dadurch finden, dass diese sich während der Reaktion teilweise in die stabilere anti-Modification umlagerten.

Um die Haltbarkeit des Benz-syn-Aldoxims zu prüfen, habe ich die vier folgenden Versuche angestellt:

[1] Vergl. Tab. 8, 15, 16 u. 17.

Von einer Lösung von Benz-syn-Aldoxim, 0,2-norm., wurden zwei Proben genommen. Die eine (Tab. 15) wurde, wie gewöhnlich, gleich alkyliert; die andere blieb vier Tage im Thermostaten stehen und wurde dann, unter Anwendung von frischen Lösungen von Natriumalkoholat und Äthyljodid, auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. (Tab. 16). Wie man aus den beiden Konstanten sieht, scheint die Lösung bei 25° haltbar zu sein.

Die Versuche 17 und 18 wurden in ganz ähnlicher Weise ausgeführt. In diesem Falle wurde aber das Oxim als Salz 4 Tage aufbewahrt; d. h. es wurde zuerst mit der äquivalenten Menge Alkoholat versetzt.

Die so erhaltenen Daten deuten darauf hin, dass die Lösung eine Veränderung erlitten hat.

Haltbarkeit der Lösung des Benz-syn-Aldoxims bezw. dessen Natriumsalzes.

Nr. 15.

Minuten	a—x	x	K		
9,—	8,65	1,35	0,1734	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
27,2	6,80	3,20	0,1726	Na-alkt.	0,1 n
90,—	4,20	5,80	0,1534	C_2H_5J	0,1 n
200,—	2,45	7,55	0,1541	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 16.

Minuten	a—x	x	K		
9,10	8,55	1,45	0,1864	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
30,—	6,70	3,30	0,1643	Na-alkt.	0,1 n
90,—	4,15	5,85	0,1559	C_2H_5J	0,1 n
195,—	2,60	7,40	0,1460	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 17.

Minuten	a—x	x	K		
9,—	8,65	1,35	0,1734	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
30,3	6,70	3,30	0,1626	Na-alkt.	0,1 n
91,—	2,03	2,97	0,1601	C_2H_5J	0,1 n
210,—	2,52	7,48	0,1413	25°-Alkohol 99,94 %.	

Forts.

Nr. 18.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	9,15	0,85	0,09290	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
40,—	7,45	2,55	0,08557	Na-alkt.	0,1 n
120,—	2,55	2,45	0,08007	C_2H_5J	0,1 n
287,—	3,20	6,80	0,07404	25°-Alkohol 99,94 %.	

Einen noch grösseren Einfluss auf den Verlauf der Reaktion scheint die Bildung von NaJ auszuüben. Die Richtigkeit dieser Annahme geht aus den Tabellen 19 bis 25 hervor.

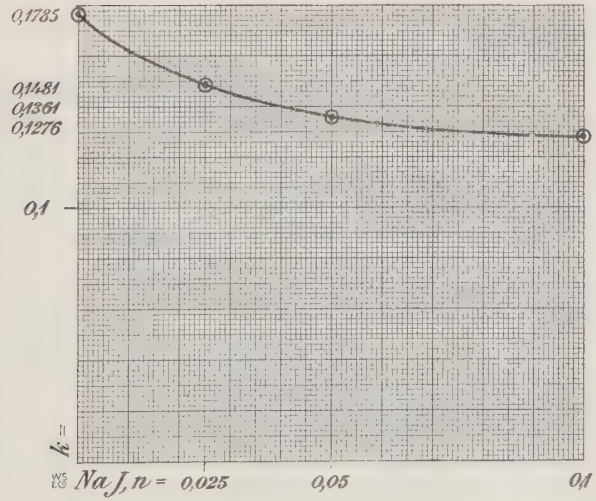
Bei steigendem Zusatz an NaJ sinkt die Geschwindigkeitskonstante.

Die Anfangswerte der Konstanten, bei 25°, sind:

NaJ	n =	0	0,025	0,05	0,1
	k =	0,1785	0,1481	0,1361	0,1276

welche sich durch die Kurve, Tafel 2, darstellen lassen.

Fig. 2.



Einwirkung eines Zusatzes von NaJ.

Nr. 19.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
10,—	8,72	1,28	0,1468	Na-alkt.	0,1 n
30,—	6,90	3,10	0,1498	C_2H_5J	0,1 n
105,—	4,20	5,80	0,1315	+ NaJ	0,025 n
435,—	1,85	8,15	0,1013	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 20.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
10,—	8,70	1,30	0,1494	Na-alkt.	0,1 n
30,—	6,90	3,10	0,1498	C_2H_5J	0,1 n
105,—	4,15	5,85	0,1343	+ NaJ	0,025 n
435,—	1,85	8,15	0,1013	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 21.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
10,—	8,80	1,20	0,1361	Na-alkt.	0,1 n
30,—	7,10	2,90	0,1361	C_2H_5J	0,1 n
105,—	4,40	5,60	0,1215	+ NaJ	0,05 n
430,—	1,92	8,08	0,09787	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 22.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
10,—	8,80	1,20	0,1361	Na-alkt.	0,1 n
30,—	7,10	2,90	0,1361	C_2H_5J	0,1 n
105,—	4,45	5,55	0,1188	+ NaJ	0,05 n
430,—	1,90	8,10	0,09915	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 23.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
9,—	8,97	1,03	0,1276	Na-alkt.	0,1 n
40,—	6,60	3,40	0,1288	C_2H_5J	0,1 n
135,—	3,90	6,10	0,1159	+ NaJ	0,1 n
340,—	2,25	7,75	0,1013	25°-Alkohol 100 %.	

Forts.

Minuten	a—x	x	K	Nr. 24.	
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
3,—	8,07	1,93	0,7972	Na-Alkt.	0,1 n
9,—	5,75	4,25	0,8026	C_2H_5J	0,1 n
20,—	3,95	6,05	0,7658	+ NaJ	0,1 n
60,—	1,75	8,25	0,7857	45°-Alkohol 100 %.	

Minuten	a—x	x	K	Nr. 25.	
				Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
3,—	8,10	1,90	0,7819	Na-alkt.	0,1 n
9,—	5,80	4,20	0,8046	C_2H_5J	0,1 n
20,—	3,90	6,10	0,7821	+ NaJ	0,1 n
60,—	1,80	8,20	0,7593	45°-Alkohol 100 %.	

Gleichzeitig sehen wir, dass das in der Reaktion gebildete Jodnatrium nicht allein das Sinken der Konstante bewirkt.

Wenn das der Fall wäre, dann sollte man erwarten, dass ein Zusatz von Jodnatrium, 0,1-norm., ein weiteres Sinken der Konstante verhindern würde. Tabelle 23 zeigt indessen, dass die Konstante mit fortschreitender Reaktion sinkt. Wir werden also dazu gezwungen, den Grund des Sinkens sowohl in der Bildung von Jodnatrium, wie auch in der Umlagerung in die anti-Form zu suchen.

Vielleicht sind noch andere uns bisher unbekannte Störungen vorhanden.

Bei den anti-Aldoximen gestalten sich diese Verhältnisse etwas anders (siehe Tab. 60 bis 63). In diesem Falle hält sich die Konstante bei Zusatz von Jodnatrium während der Dauer der Reaktion annähernd unverändert. Dass merkbare Mengen von syn-Aldoxim hier entstehen sollten, ist wohl nicht zu erwarten.

Einwirkung eines Überschusses an Äthyljodid.

Nr. 26.

Minuten	$\frac{(b \div x)}{a-x} \div 10$	x	K		
6,—	8,10	1,90	0,1848	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
17,—	5,95	4,05	0,1723	Na-alkt.	0,1 n
50,—	3,20	6,80	0,1448	C_2H_5J	0,2 n
125,—	1,20	8,80	0,1232	25°-Alkohol 99,85 %.	

Nr. 27.

Minuten	$\frac{(b \div x)}{a-x} \div 10$	x	K		
6,1	8,15	1,85	0,1763	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
16,—	6,15	3,85	0,1706	Na-alkt.	0,1 n
41,—	3,40	6,60	0,1648	C_2H_5J	0,2 n
110,—	1,42	8,58	0,1265	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 28.

Minuten	$\frac{(b \div x)}{a-x} \div 10$	x	K		
6,05	8,22	1,78	0,1699	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
16,—	6,20	3,80	0,1671	Na-alkt.	0,1 n
45,—	3,45	6,55	0,1622	C_2H_5J	0,2 n
110,—	1,45	8,55	0,1246	25°-Alkohol 99,96 %.	

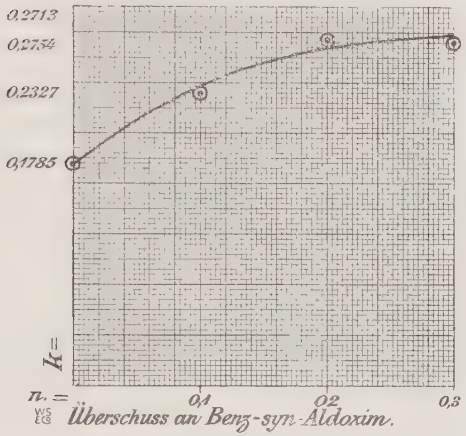
Diese Tabellen wurden schon oben (Seite 9) erläutert; sie zeigen, dass die Geschwindigkeit der Alkylierung direkt proportional der Gesamtkonzentration des Äthyljodides ist (vgl. auch Tab. 70 und 71).

Wir werden jetzt sehen, wie sich die Konstante mit variierenden Mengen von überschüssigem Oxim ändert. Wir finden in den Tabellen 29—36 eine völlig befriedigende Übereinstimmung mit den vorhin ausgesprochenen Ansichten über die alkoholytische Spaltung des Natrium-Oxim-Salzes. Mit steigender Konzentration des Benz-syn-

Aldoxims steigt die Konstante, indem sie sich einem maximalen Werte zu nähern scheint:

Überschuss an Benz-syn. n =	0	0,1	0,2	0,3
k =	0,1785	0,2397	0,2754	0,2713

Fig. 3.



Wegen der Löslichkeitsverhältnisse konnte die Kurve nicht weiter verfolgt werden.

Einwirkung eines Oximüberschusses.

Nr. 29.

Minuten	a—x	x	K		
6,—	8,75	1,25	0,2381	Benz-syn-Aldoxim	0,2 n
16,—	7,35	2,65	0,2254	Na-alkt.	0,1 n
51,—	4,80	5,20	0,2126	C_2H_5J	0,1 n
127,—	2,95	7,05	0,1882	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 30.

Minuten	a—x	x	K		
6,—	8,80	1,20	0,2273	Benz-syn-Aldoxim	0,2 n
16,—	7,40	2,60	0,2196	Na-alkt.	0,1 n
60,—	4,55	5,45	0,1998	C_2H_5J	0,1 n
143,—	2,80	7,20	0,1798	25°-Alkohol 99,96 %.	

Forts.

Nr. 31.

Minuten	a—x	x	K		
6,1	8,55	1,45	0,2780	Benz-syn-Aldoxim	0,3 n
15,—	7,12	2,88	0,2697	Na-alkt.	0,1 n
55,—	4,80	5,20	0,1970	C_2H_5J	0,1 n
136,—	2,90	7,10	0,1802	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 32.

Minuten	a—x	x	K		
5,—	8,80	1,20	0,2727	Benz-syn-Aldoxim	0,3 n
17,—	7,20	2,80	0,2287	Na-alkt.	0,1 n
66,—	4,47	5,53	0,1874	C_2H_5J	0,1 n
154,—	2,30	7,70	0,2174?	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 33

Minuten	a—x	x	K		
6,—	8,62	1,38	0,2668	Benz-syn-Aldoxim	0,3 n
18,—	7,00	3,00	0,2381	Na-alkt.	0,1 n
60,—	2,22	2,78	0,2087	C_2H_5J	0,1 n
200,—	2,10	7,90	0,1881	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 34.

Minuten	a—x	x	K		
6,—	8,65	1,35	0,2601	Benz-syn-Aldoxim	0,3 n
18,—	3,48	1,52	0,2427	Na-alkt.	0,1 n
60,—	4,38	5,62	0,2139	C_2H_5J	0,1 n
200,—	2,10	7,90	0,1881	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 35.

Minuten	a—x	x	K		
6,—	8,60	1,40	0,2713	Benz-syn-Aldoxim	0,4 n
16,—	7,48	2,52	0,2106	Na-alkt.	0,1 n
48,—	5,20	4,80	0,2421?	C_2H_5J	0,1 n
150,—	2,78	7,22	0,1731	25°-Alkohol 99,96 %.	

Forts.

Nr. 36.

Minuten	a—x	x	K		
6,—	8,75	1,25	0,2381?	Benz-syn-Aldoxim	0,4 n
16,—	7,42	2,58	0,2171	Na-alkt.	0,1 n
60,—	4,88	5,12	0,1749	C_2H_5J	0,1 n
150,—	2,85	7,15	0,1673	25°-Alkohol 99,96 %	

Bezeichnet hier a die Konzentration des Salzes, wenn dasselbe ganz als undissoziiertes Salz vorhanden wäre, was in diesem Falle der Konzentration 0,1 norm. entsprechen würde, und ξ die Konzentration des freien Oxims, was auch gleich der Konzentration des freien Alkoholats ist, so ist die bei der Reaktion vorhandene Konzentration des Salzes gleich $a - \xi$.

Die gemessenen Konstanten beziehen sich dann eigentlich auf Konzentrationen des Salzes a, vermindert um den in jedem einzelnen Falle zerfallenen Anteil ξ.

$$k_1 \rightarrow a - \xi_1$$
$$k_2 \rightarrow a - \xi_2 \text{ u. s. w}$$
$$\text{bis } k_n \rightarrow a - \xi_n = a.$$

Hier bedeuten k_1, k_2 u. s. w. die gemessenen Konstanten, indem die Indices die Gesamtkonzentration[1] des Oxim angeben; ξ_1, ξ_2 u. s. w. bezeichnen die Konzentrationen des in jedem Falle frei vorliegenden Oxims, das von der alkoholytischen Spaltung herrührt.

Da nun die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der Konzentration des Salzes ist, so besteht die Beziehung:

$$\frac{k_1}{k_n} = \frac{a - \xi_1}{a} \text{ und } \frac{k_2}{k_n} = \frac{a - \xi_2}{a};$$

k_n bezeichnet also die Konstante, wenn die Spaltung nicht mehr messbar ist.

Es ist hier die selbstverständliche Voraussetzung gemacht, dass die Konzentration des Äthyljodides konstant

[1] In $^1/_{10}$-Normalität ausgedrükt.

bleibt und dass nur das als Ion des Natrium-Salzes vorliegende Oxim an der Alkylierung teilnimmt.

Wenn wir nun im Hinblick auf die Reihen, die in Alkohol von 99,96 % ausgeführt sind, die Zahlenwerten einführen, für:

k_1, das Mittel aus den Tabellen Nr. 8, 15, 16 und 17,
k_2, das Mittel aus den Tabellen Nr. 29 und 30,
k_n, das Mittel aus den Tabellen Nr. 31, 32 und 35;

d. h.: $k_1 = 0{,}1785$
$k_2 = 0{,}2327$
$k_n = 0{,}2740.$

so haben wir:

$$\frac{k_1}{k_n} = \frac{a - \xi_1}{a} = \frac{0{,}1785}{0{,}2740} = \underline{0{,}6515}, \text{ und}$$

$$\frac{k_2}{k_n} = \frac{a - \xi_2}{a} = \frac{0{,}2327}{0{,}2740} = \underline{0{,}8493}.$$

d. h.: $a - \xi_1 = 0{,}06515$
$\underline{\xi_1 = 0{,}03485}$ und
$a - \xi_2 = 0{,}08493$
$\underline{\xi_2 = 0{,}01507}.$

Führen wir nun diese Werte in die Gleichung der Massenwirkung:

$$\frac{\text{Freies Oxim} \times \text{Freies Alkoholat}}{\text{Salz}} = \varkappa$$

ein, so erhalten wir die folgenden Ausdrücke:

$$\frac{a \quad \xi_1}{\xi_1^{\,2}} \quad \varkappa$$

$$\frac{0{,}03485^2}{0{,}06515} = \underline{\varkappa = 0{,}0186} \text{ und}$$

$$\frac{\xi_2 \times (0{,}1 + \xi_2)}{a - \xi_2} = \varkappa$$

$$\frac{0{,}01507 \times (0{,}1 + 0{,}01507)}{0{,}08493} = \underline{\varkappa = 0{,}0204}.$$

Wenden wir uns nun zu den Tabellen 9 und 10, bez. 33 und 34, welche die Versuche mit Alkohol von 100 % enthalten, so haben wir hier in ganz analoger Weise für k_1 0,1908 und für k_3 2,2635 einzusetzen; es wäre wohl in diesem Falle gewagt, den Wert von k_3 als k_n anzunehmen, und die Rechnung gestaltet sich dann folgendermaassen:

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{a - \xi_3}{a - \xi_1} = \frac{0{,}2635}{0{,}1908} = 1{,}381 \text{ d. h.}$$

$$\xi_3 = 1{,}381\,\xi_1 - 0{,}0381.$$

Diesen Wert führen wir jetzt in die Reaktionsgleichung ein:

$$\frac{\xi_1^{\,2}}{a - \xi_1} = \varkappa \text{ und } \frac{\xi_3 \times (0{,}2 + \xi_3)}{a - \xi_3} = \varkappa$$

$$\frac{\xi_1^{\,2}}{a - \xi_1} = \frac{\xi_3 \times (0{,}2 + \xi_3)}{a - \xi_3} =$$

$$\frac{(1{,}381\,\xi_1 - 0{,}0381) \times (0{,}2 + 1{,}381\,\xi_1 - 0{,}0381)}{0{,}1 - 1{,}381\,\xi_1 + 0{,}0381}$$

$$\xi_1^{\,2} + 0{,}3253\,\xi_1 - 0{,}01170 = 0$$

$$\xi_1 = 0{,}03270$$

$$\varkappa = \frac{\xi_1^{\,2}}{a - \xi_1} = \frac{0{,}0327^2}{0{,}0673} = 0{,}0159.$$

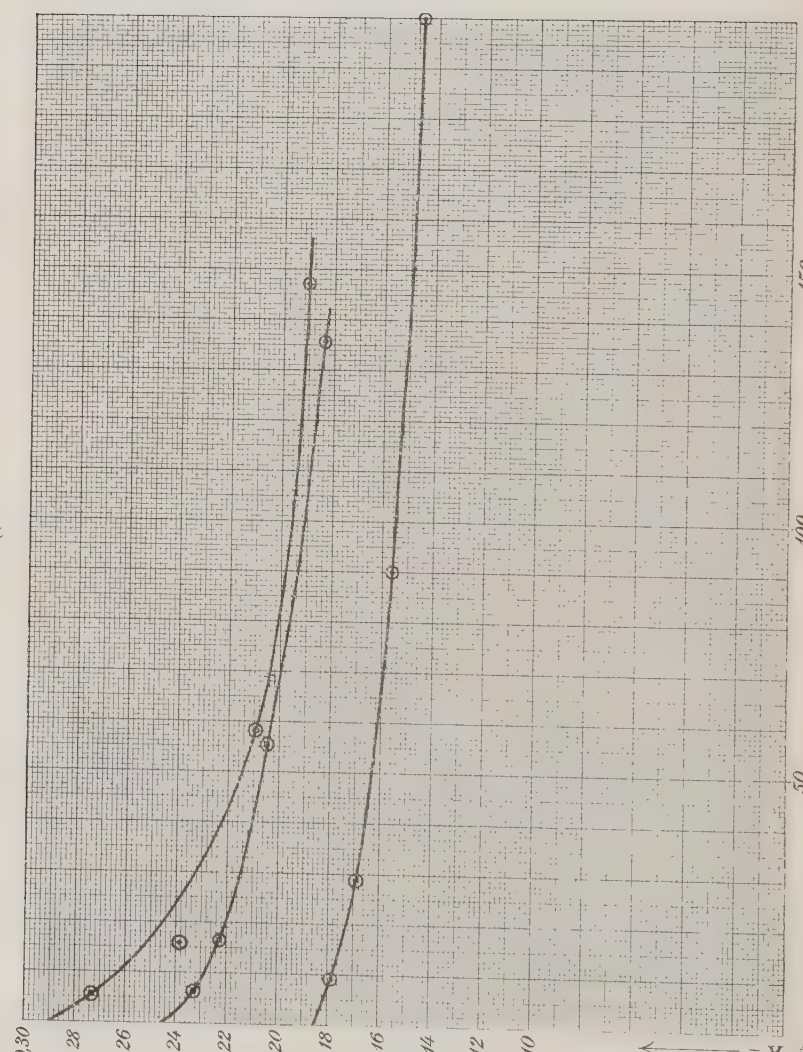
Die Kurven, Fig 4, sind aus dem Mittel der Anfangswerte der Tabellen 8, 15, 16 und 17 bezw. 20 und 30 und 31, 32 und 35 gebildet; sie stellen das Fortschreiten der Reaktion dar.

Wir sehen, dass die Konstante im Anfang der Reaktion ziemlich rasch fällt, um später immer weniger abzunehmen. Die wesentlichen Gründe des Sinkens sind schon erläutert worden.

Um nun bei der Berechnung der alkoholytischen Spaltungskonstante möglichst frei von diesen Störungen zu sein, werden wir jetzt anstatt der beobachteten Konstanten die extrapolierten Werte von k_1, k_2 und k_n einführen.

Diese Werte bezeichnen dann die betreffenden Konstanten für die Zeit 0.

Fig. 4.


0,30
0,28
0,26
0,24
0,22
0,20
0,18
0,16
0,14
0,12
0,10
K =
50
100
150
200
t in Minuten

$k_1 = 0{,}185$
$k_2 = 0{,}243$
$k_n = 0{,}290.$

Wenn wir diese Werte in die Gleichungen einsetzen, bekommen wir Resultate, die mit den vorherigen gut und unter sich noch besser übereinstimmen.

Wir haben:

$$\frac{k_1}{k_n} = \frac{a - \xi_1}{a} = \frac{0{,}185}{0{,}290} = 0{,}6379, \text{ und}$$

$$\frac{k_2}{k_n} = \frac{a - \xi_2}{a} = \frac{0{,}243}{0{,}290} = 0{,}8379; \text{ d. h.:}$$

$$a - \xi_1 = 0{,}06379$$
$$\xi_1 = 0{,}03621, \text{ und}$$
$$a - \xi_2 = 0{,}08379$$
$$\xi_2 = 0{,}01621.$$

$$\varkappa = \frac{\xi_1^{\,2}}{a - \xi_1} = \frac{0{,}03621^2}{0{,}06379} = \underline{0{,}0215.}$$

$$\varkappa = \frac{\xi_2 \times (0{,}1 + \xi_2)}{a - \xi_2} = \frac{0{,}01621 \times 0{,}11621}{0{,}08379} = \underline{0{,}0225.}$$

Benz-syn-Aldoxim bei 45°.

Nr. 37.

Minuten	a—x	x	K		
4,05	7,10	2,90	1,009	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
10,—	4,98	5,02	1,008	Na-alkt.	0,1 n
24,—	3,12	6,88	0,9188	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,72	8,28	0,8023	45°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 38.

Minuten	a—x	x	K		
3,—	7,60	2,40	1,053	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
7,—	5,60	4,40	1,122	Na-alkt.	0,1 n
21,—	3,32	6,68	0,9580	C_2H_5J	0,1 n
61,—	1,75	8,25	0,7728	45°-Alkohol 99,94 %.	

Fortsetzung.

Nr. 39.

Minuten	a—x	x	K		
4,—	7,12	2,88	1,009	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
10,—	5,00	5,00	1,000	Na-alkt.	0,1 n
25,—	3,05	6,95	0,9115	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,58	8,42	0,8882	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 40.

Minuten	a—x	x	K		
4,—	7,15	2,85	0,9919	Benz-syn-Aldoxim	0,1 n
10,—	5,05	4,95	0,9900	Na-alkt.	0,1 n
25,—	3,05	6,95	0,9115	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,60	8,40	0,8750	45°-Alkohol 100 %.	

Einwirkung eines Oximüberschusses.

Nr. 41.

Minuten	a—x	x	K		
3,—	7,42	2,58	1,156	Benz-syn-Aldoxim	0,2 n
7,—	5,62	4,38	1,113	Na-alkt.	0,1 n
21,—	3,10	6,90	1,060	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,52	8,48	0,9298	45°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 42.

Minuten	a—x	x	K		
3,—	7,45	2,55	1,146	Benz syn-Aldoxim	0,2 n
7,—	5,60	4,40	1,122	Na-alkt.	0,1 n
21,	3,20	6,80	1,012	C_2H_5J	0,1 n
50,—	1,80	8,20	0,9113	45°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 43.

Minuten	a—x	x	K		
2,9	7,45	2,55	1,180	Benz-syn-Aldoxim	0,4 n
5,3	6,52	3,48	1,007	Na-alkt.	0,1 n
20,	3,10	6,90	1,113	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,58	8,42	0,8882	45°-Alkohol 99,94 %.	

Fortsetzung.

Nr. 44.

Minuten	a—x	x	K		
2,8	7,58	2,42	1,140	Benz-syn-Aldoxim	0,4 n
6,—	6,58	3,42	0.8663?	Na-alkt.	0,1 n
20,—	3,26	6,74	1,034	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,60	8,40	0,8750	45°-Alkohol 99,94 %.	

Wir sehen, dass auch bei 45° die Anwesenheit dieser geringen Mengen von Wasser die Geschwindigkeit der Reaktion nicht in bemerkenswertem Grade beeinflusst.

Auffallend ist aber, dass die Alkoholyse hier bei weitem nicht so stark ist wie bei 25°. Die Spaltung scheint schon bei einem Überschuss an Oxim 0,1 norm. ganz zurückgedrängt zu sein.

Wir haben hier:

$$k_1 = 1{,}031 \text{ und } k_n = 1{,}156. \quad \text{(Tabellen 37—44.)}$$

$$\frac{k_1}{k_n} = 0{,}8919. \text{ d. h.: } a - \xi_1 = 0{,}8919 \text{ und}$$

$$\xi_1 = 0{,}01081.$$

$$\varkappa = \frac{0{,}01081^2}{0{,}08919} = \underline{0{,}00131.}$$

Die Tatsache könnte vielleicht eine Erklärung dadurch finden, dass das Benz-syn-Aldoxim bei höheren Temperaturen als eine stärkere Säure wirke, als bei niederen. Das würde aber zur Folge haben, dass bei der Neutralisation dieses Oxims Wärmebindung stattfinden müsste.

Ein zur Orientierung ausgeführter kalorimetrischer Versuch gab hierüber keine Auskunft, da bei dem Mischen zweier äquivalenten Lösungen von Benz-syn-Aldoxim und Natriumalkoholat von derselben Temperatur weder Steigerung noch Erniedrigung derselben zu beobachten war.

Benz-anti-Aldoxim bei 25° . . . . . $C_6H_5 - C(=N-OH) - H$

Nr. 45.

Minuten	a—x	x	K		
85,—	8,75	1,25	0,01681	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
330,—	6,82	3,18	0,01413	Na-alkt.	0,1 n
1380,—	3,62	6,38	0,01277	C_2H_5J	0,1 n
2820,—	2,30	7,70	0,01187	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 46.

Minuten	a—x	x	K		
85,—	8,73	1,27	0,01711	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
330,—	6,80	3,20	0,01426	Na-alkt.	0,1 n
1380,—	3,62	6,38	0,01277	C_2H_5J	0,1 n
2820,—	2,30	7,70	0,01187	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 47.

Minuten	a—x	x	K		
90,—	8,70	1,30	0,01660	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
250,—	7,10	2,90	0,01634	Na-alkt.	0,1 n
675,—	5,00	5,00	0,01483	C_2H_5J	0,1 n
2880,—	2,05	7,95	0,01347	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 48.

Minuten	a—x	a	K		
90,—	8,70	1,30	0,01660	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
250,—	7,12	2,88	0,01618	Na-alkt.	0,1 n
1350,—	3,38	6,62	0,01451	C_2H_5J	6,1 n
2880,—	2,05	7,95	0,01347	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 49.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
85,—	8,72	1,28	0,01731	Na-alkt.	0,1 n
270,—	6,95	3,05	0,01625	C_2H_5J	0,1 n
870,—	4,15	5,85	0,01621	25°-Alkohol ca. 99,2 %	
2340,—	2,30	7,70	0,01432	(Handels-absolut.)	

Ganz wie bei dem Benz-syn-Aldoxim kann man auch hier sagen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion nicht erheblich beeinflusst wird, wenn der als Lösungsmittel dienende Alkohol kleine Mengen von Wasser enthält oder nicht.

Wenn ein kleiner Wassergehalt vorhanden ist, hat er auch hier nur eine schwache Beschleunigung der Reaktion zur Folge.

Ganz analog liegen auch die Verhältnisse bei 45°; Vrgl. Tab. 50 bis 53.

Benz-anti-Aldoxim bei 45°.

Nr. 50.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,55	1,45	0,1413	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
35,—	6,78	3,22	0,1357	Na-alkt.	0,1 n
100.—	4,16	5,84	0,1404?	C_2H_5J	0,1 n
330,—	1,92	8,08	0,1271	45°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 51.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,52	1,48	0,1448	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
35,—	6,70	3,30	0,1407	Na-alkt.	0,1 n
100,—	4,22	5,78	0,1370	C_2H_5J	0,1 n
330,—	1,95	8,05	0,1251	45°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 52.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,60	1,40	0,1357	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
35,—	6,75	3,25	0,1376	Na-alkt.	0,1 n
100,—	4,35	5,65	0,1299	C_2H_5J	0,1 n
300,—	2,20	7,80	0,1182	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 53.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,58	1,42	0,1380	Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
35,—	6,70	3,30	0,1407	Na-alkt.	0,1 n
100,—	4,37	5,63	0,1288	C_2H_5J	0,1 n
300,—	2.20	7,80	0,1182	45°-Alkohol 100 %.	

Einwirkung eines Oximüberschusses.

Nr. 54.

Minuten	a—x	x	K		
60,—	8,95	1,05	0,01955	Benz-anti-Aldoxim	0,2 n
200,—	7,50	2,50	0,01667	Na-alkt.	0,1 n
615,—	5,10	4,90	0,01562	C_2H_5J	0,1 n
1650,—	3,05	6,95	0,01381	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 55.

Minuten	a—x	x	K		
60,—	8,92	1,08	0,02018	Benz-anti-Aldoxim	0,2 n
200,—	7,40	2,60	0,01757	Na-alkt.	0,1 n
615,—	5,15	4,85	0,01531	C_2H_5J	0,1 n
1650,—	3,12	6,88	0,01349	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 56.

Minuten	a—x	x	K		
60,—	8,92	1,08	0,02018	Benz-anti-Aldoxim	0,3 n
200,—	7,50	2,50	0,01667	Na-alkt.	0,1 n
615,—	5,20	4,80	0,01501	C_2H_5J	0,1 n
1650,—	3,12	6,88	0,01333	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 57.

Minuten	a—x	x	K		
60,—	8,90	1,10	0,02060	Benz-anti-Aldoxim	0,3 n
200,—	7,40	2,60	0,01757	Na-alkt.	0,1 n
615,—	5,07	4,93	0,01581	C_2H_5J	0,1 n
1650,—	3,05	6,95	0,01381	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 58.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,50	1,50	0,1471	Benz-anti-Aldoxim	0,4 n
35,—	6,70	3,30	0,1404	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,90	6,10	0,1245	C_2H_5J	0,1 n
275,—	2,28	7,72	0,1231	45°-Alkohol 100 %.	

Fortsetzung.

Nr. 59.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,55	1,45	0,1413	Benz-anti-Aldoxim	0,4 n
35,—	6,75	3,25	0,1376	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,90	6,10	0,1245	C_2H_5J	0,1 n
275,—	2,30	7,70	0,1217	45°.Alkohol 100 %.	

Die anti-Aldoxime unterscheiden sich von den syn-Aldoximen sowohl durch ihre kleineren Alkylierungsgeschwindigkeiten, wie auch dadurch, dass sie eine geringere alkoholytische Spaltung aufweisen.

Wir haben hier, bei 25° (Tab. 47—48 und 54 bis 57):

$$k_1 = 0{,}01660 \text{ und}$$
$$k_n = 0{,}02039$$
$$\frac{k_1}{k_n} = \frac{a - \xi_1}{a} = \frac{0{,}01660}{0{,}02039} = 0{,}8141;\ \text{d. h.:}$$
$$\xi_1 = 0{,}01859.$$
$$a - \xi_1 = 0{,}08141.$$
$$\varkappa = \frac{\xi_1^2}{a - \xi_1} = \frac{0{,}01859^2}{0{,}08141} = \underline{0{,}00425.}$$

Die auf die Zeit 0 bezogenen Werte der Konstanten sind hier:

$$k_1 = 0{,}0185$$
$$k_n = 0{,}0226$$
$$\frac{k_1}{k_n} = \frac{a - \xi_1}{a} = \frac{0{,}0185}{0{,}0226} = 0{,}8188;\ \text{d. h.:}$$
$$\xi_1 = 0{,}01812$$
$$a - \xi_1 = 0{,}08188$$
$$\varkappa = \frac{\xi_1^2}{a - \xi_1} = \frac{0{,}01812^2}{0{,}08188} = \underline{0{,}00401.}$$

Bei 45° ist die Alkoholyse nur unbedeutend: wir haben hier (Tab. 58 und 59):

$$k_1 = 0{,}1368 \text{ und}$$
$$k_n = 0{,}1442$$
$$\frac{k_1}{k_n} = \frac{a - \xi_1}{a} = \frac{0{,}1368}{0{,}1442} = 0{,}9487;\ \text{d. h.:}$$
$$\xi_1 = 0{,}00513$$
$$a - \xi_1 = 0{,}09487.$$
$$\varkappa = \frac{\xi_1^2}{a - \xi_1} = \frac{0{,}00513^2}{0{,}09487} = \underline{0{,}000277.}$$

Einwirkung eines Zusatzes an NaJ.[1]

Nr. 60.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
70,—	9,17	0,83	0,01293	Na-alkt.	0,1 n
280,—	7,35	2,65	0,01288	C_2H_5J	0,1 n
1140,—	4,10	5,90	0,01263	+ NaJ	0,1 n
2690,—	2,33	7,67	0,01250	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 61.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
10,—	8,95	1,05	0,1173	Na-alkt.	0,1 n
41,—	6,80	3,20	0,1148	C_2H_5J	0,1 n
150,—	3,70	6,30	0,1133	+ NaJ	0,026 n
310,—	2,10	7,90	0,1214?	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 62.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
10,—	9,05	0,95	0,1050	Na-alkt.	0,1 n
45,—	6,70	3,30	0,1095	C_2H_5J	0,1 n
150,—	3,82	6,18	0,1079	+ NaJ	0,05 n
310,—	2,10	7,90	0,1214?	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 63.

Minuten	a—x	x	K		
				Benz-anti-Aldoxim	0,1 n
15,—	8,60	1,40	0,1085	Na-alkt.	0,1 n
40,—	6,95	3,05	0,1097	C_2H_5J	0,1 n
120,—	4,35	5,65	0,1092	+ NaJ	0,1 n
330,—	2,15	7,85	0,1106	45°-Alkohol 100 %.	

[1] Vgl. Seite 6, unter 6, sowie Seite 26.

Anis-anti-Aldoxim bei 25° und 45°. $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \ (1) \\ C \quad H \ (4) \\ \quad | \\ HO - N \end{cases}$

Nr. 64.

Minuten	a—x	x	K		
80,—	8,58	1,42	0,02069	Anis-anti-Aldoxim	0,1 n
313,—	6,10	3,90	0,02060	Na-alkt.	0,1 n
1160,—	3,20	6,80	0,01832	C_2H_5J	0,1 n
2640,—	1,80	8,20	0,01726	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 65.

Minuten	a—x	x	K		
81,—	8,60	1,40	0,02010	Anis-anti-Aldoxim	0,1 n
185,—	7,32	2,68	0,01979	Na-alkt.	0,1 n
490,—	5,22	4,78	0,01869	C_2H_5J	0,1 n
2640,—	1,80	8,20	0,01726	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 66.

Minuten	a—x	x	K		
17,—	7,65	2,35	0,1807	Anis-anti-Aldoxim	0,1 n
50,—	5,40	4,60	0,1704	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,35	6,65	0,1654	C_2H_5J	0,1 n
360,—	1,55	8,45	0,1515	45°-Alkohol 99,94 %	

Nr. 67.

Minuten	a—x	x	K		
17,—	7,65	2,35	0,1807	Anis-anti-Aldoxim	0,1 n
46,—	5,60	4,40	0,1708	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,38	6,62	0,1633	C_2H_5J	0,1 n
360,—	1,55	8,45	0,1515	45°-Alkohol 99,94 %.	

Wirkung eines Überschusses an Oxim und Äthyljodid.

Nr. 68.

Minuten	a—x	x	K		
60,—	8,85	1,15	0,02166	Anis-anti-Aldoxim	0,2 n
180,—	7,20	2,80	0,02160	Na-alkt.	0,1 n
515,—	4,85	5,15	0,02062	C_2H_5J	0,1 n
1670,—	2,40	7,60	0,01897	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 69.

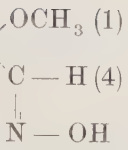
Minuten	a—x	x	K		
60,—	8,87	1,13	0,02123	Anis-anti-Aldoxim	0,2 n
180,—	7,22	2,78	0,02139	Na-alkt.	0,1 n
515,—	4,82	5,18	0,02089	C_2H_5J	0,1 n
1670,—	2,38	7,62	0,01917	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 70.

Minuten	a—x (b ÷ x) ÷ 10	x	K		
60,—	7,98	2,02	0,02033	Anis-anti-Aldoxim	0,1 n
160,—	5,92	4,08	0,01851	Na-alkt.	0,1 n
390,—	3,16	6,84	0,01881	C_2H_5J	0,2 n
1190,—	0,80	9,20	0,01605	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 71.

Minuten	a—x (b ÷ x) ÷ 10	x	K		
60,—	8,00	2,00	0,01918	Anis-anti-Aldoxim	0,1 n
160,—	5,92	4,08	0,01851	Na-alkt.	0,1 n
390,—	3,20	6,80	0,01856	C_2H_5J	0,2 n
1190,—	0,82	9,18	0,01585	25°-Alkohol 99,94 %.	

Anis-syn-Aldoxim bei 25° und 45°. 

Nr. 72.

Minuten	a—x	x	K		
9,—	8,72	1,28	0,1631	Anis-syn-Aldoxim	0,1 n
27,—	7,00	3,00	0,1587	Na-alkt.	0,1 n
75,—	4,72	5,28	0,1492	C_2H_5J	0,1 n
270,—	2,32	7,68	0,1226	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 73.

Minuten	a—x	x	K		
9,—	8,68	1,32	0,1690	Anis-syn-Aldoxim	0,1 n
27,—	6,95	3,05	0,1625	Na-alkt.	0,1 n
75,—	4,75	5,25	0,1474	C_2H_5J	0,1 n
270,—	2,27	7,73	0,1261	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 74.

Minuten	a—x	x	K		
3,—	7,70	2,30	0,9957	Anis-syn-Aldoxim	0,1 n
7,—	6,05	3,95	0,9327	Na-alkt.	0,1 n
21,—	1,72	3,28	0,9081	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,73	8,27	0,7966	45°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 75

Minuten	a—x	x	K		
3,—	7,75	2,25	0,9677	Anis-syn-Aldoxim	0,1 n
7,—	6,08	3,92	0,9211	Na-alkt.	0,1 n
21,—	1,72	3,28	0,9081	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,73	8,27	0,7966	45°-Alkohol 99,94 %.	

Cumin-anti-Aldoxim bei 25° und 45°. $C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7\ (1) \\ C-H\ 4) \\ \| \\ HO-N \end{cases}$

Nr. 76.

Minuten	a—x	x	K		
85,—	8,52	1,48	0,02044	Cumin-anti-Aldoxim	0,1 n
270,—	6,63	3,37	0,01883	Na-alkt.	0,1 n
540,—	5,00	5,00	0,01856	C_2H_5J	0,1 n
2730,—	1,85	8,15	0,01614	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 77.

Minuten	a—x	x	K		
85,—	8,55	1,45	0,01995	Cumin-anti-Aldoxim	0,1 n
270,—	6,65	3,35	0,01866	Na-alkt.	0,1 n
1260,—	3.12	6,88	0,01671	C_2H_5J	0,1 n
2730,—	1,83	8,17	0,01635	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 78.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	7,89	2,11	0,1783	Cumin-anti-Aldoxim	0,1 n
45,—	5,85	4,15	0,1577	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,55	6,45	0,1514	C_2H_5J	0,1 n
340,—	1,70	8,30	0,1454	45°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 79.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	7,90	2,10	0,1772	Cumin-anti-Aldoxim	0,1 n
45,5	5,78	4,22	0,1605	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,60	6,40	0,1482	C_2H_5J	0,1 n
340,—	1,70	8,30	0,1454	45°-Alkohol 99,94 %.	

Cumin-syn-Aldoxim bei 25° und 45°. C_6H_4 (C_3H_7 (1), C—H (4), N—OH)

Nr. 80.

Minuten	a—x	x	K		
9,—	8,70	1,30	0,1661	Cumin-syn-Aldoxim	0,1 n
30,—	6,78	3,22	0,1583	Na-alkt.	0,1 n
85,—	4,55	5,45	0,1409	C_2H_5J	0,1 n
265,—	2,38	7,62	0,1237	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 81.

Minuten	a—x	a	K		
9,—	8,72	1,28	0,1631	Cumin-syn-Aldoxim	0,1 n
30,—	6,83	3,17	0,1547	Na-alkt.	0,1 n
85,—	4,55	5,45	0,1409	C_2H_5J	0,1 n
265,—	2,38	7,62	0,1237	25°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 82.

Minuten	a—x	x	K		
3,—	7,70	2,30	0,9957	Cumin-syn-Aldoxim	0,1 n
7,—	6,00	4,00	0,9546	Na-alkt.	0,1 n
21,—	3,45	6,55	0,9041	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,70	8,30	0,8138	45°-Alkohol 99,94 %.	

Nr. 83.

Minuten	a—x	x	K		
3,—	7,62	2,38	1,041	Cumin-syn-Aldoxim	0,1 n
7,—	5,95	4,05	0,9724	Na-alkt.	0,1 n
21,—	3,45	6,55	0,9041	C_2H_5J	0,1 n
60,—	1,70	8,30	0,8138	45°-Alkohol 99,94 %.	

o-Toluyl-anti-Aldoxim bei 25° und 45°. $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ C - H & (2) \end{cases}$

$$\begin{array}{c} \| \\ HO - N \end{array}$$

Nr. 84.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,95	1,05	0,01564	o-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
285,—	6,90	3,10	0,01576	Na-alkt.	0,1 n
685,—	4,95	5,05	0,01489	C_2H_5J	0,1 n
2700,—	2,25	7,75	0,01276	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 85.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,92	1,08	0,01614	o-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
285,—	6,90	3,10	0,01576	Na-alkt.	0,1 n
1380,—	3,48	6,52	0,01420	C_2H_5J	0,1 n
2700,—	2,23	7,77	0,01291	25°-Alkohol 99,96 %.	

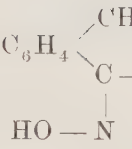
Nr. 86.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	8,42	1,58	0,1251 ?	o-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
45,—	6,25	3,75	0,1333	Na-alkt.	0,1 n
135,	3,55	6,45	0,1346	C_2H_5J	0,1 n
390,—	1,70	8,30	0,1252	45°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 87.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	8,40	1,60	0,1270 ?	o-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
45,—	6,25	3,75	0,1333	Na-alkt.	0,1 n
135,—	3,52	6,48	0,1364	C_2H_5J	0,1 n
390,—	1,68	8,32	0,1270	45°-Alkohol 99,96 %.	

m-Toluyl-anti-Aldoxim bei 25° und 45°.



Nr. 88.

Minuten	a—x	x	K		
90,—	8,82	1,18	0,01487	m-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
330,—	6,72	3,28	0,01479	Na-alkt.	0,1 n
1380,—	1,72	3,28	0,01382	C_2H_5J	0,1 n
2820,—	2,30	7,70	0,01187	25°-Alkohol 99,96 %.	

Nr. 89.

Minuten	a—x	x	K		
90,—	8,78	1,22	0,01544	m-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
330,—	6,70	3,30	0,01493	Na-alkt.	0,1 n
1380,—	1,70	3,30	0,01407	C_2H_5J	0,1 n
2820,—	2,25	7,75	0,01221	25°-Alkohol 99,96 %,	

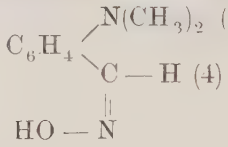
Nr. 90.

Minuten	a—x	x	K		
13,—	8,65	1,35	0,1201 ?	m-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
40,—	6,53	3,47	0,1328 ?	Na-alkt.	0,1 n
120,—	1,88	3,12	0,1383	C_2H_5J	0,1 n
360,—	2,05	7,95	0,1077	45°-Alkohol 99,96 %	

Nr. 91.

Minuten	a—x	x	K		
13,—	8,63	1,37	0,1221 ?	m-Toluyl-anti-Aldoxim	0,1 n
40,—	6,55	3,45	0,1317	Na-alkt.	0,1 n
120,—	1,90	3,10	0,1360	C_2H_5J	0,1 n
360,—	2,05	7,95	0,1077	45°-Alkohol 99,96 %.	

p-Dimethylamidobenz-anti-Aldoxim bei 25° und 45°.



Nr. 92.

Minuten	a—x	x	K		
				p-Dimeth.-am.-benz-anti-	
60,—	8,77	1,23	0,02338	Aldoxim	0,1 n
180,—	7,20	2,80	0,02161	Na-alkt.	0,1 n
1050,—	3,25	6,75	0,01980	C_2H_5J	0,1 n
1620,—	2,45	7,55	0,01902	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 93.

Minuten	a—x	x	K		
				p-Dimeth.-am.-benz-anti-	
60,—	8,52	1,48	0,02316	Aldoxim	0,1 n
180,—	7,18	2,82	0,02182	Na-alkoholat	0,1 n
1050,—	3,22	6,78	0,02005	C_2H_5J	0,1 n
1620,—	2,45	7,55	0,01902	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 94.

Minuten	a—x	x	K		
				p-Dimeth.-am.-benz-anti-	
12,—	8,05	1,95	0,2019	Aldoxim	0,1 n
30,—	6,35	3,65	0,1916	Na-alkt.	0,1 n
90,—	3,85	6,15	0,1775	C_2H_5J	0,1 n
300,—	1,72	8,28	0,1605	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 95.

Minuten	a—x	x	K		
				p-Dimeth.-am.-benz-anti-	
12,—	8,10	1,90	0,1950	Aldoxim	0,1 n
30,—	6,40	3,60	0,1875	Na-alkt.	0,1 n
90,—	3,90	6,10	0,1738	C_2H_5J	0,1 n
300,—	1,75	8,25	0,1571	45°-Alkohol 100 %.	

Benzophenonoxim bei 25° und 45°. $(C_6H_5)_2C:NOH$.

Nr. 96.

Minuten	a—x	x	K		
95,—	7,63	2,37	0,03270	Benzophenonoxim	0,1 n
210,—	6,05	3,95	0,03109	Na-alkt.	0,1 n
980,—	2,80	7,20	0,02624	C_2H_5J	0,1 n
1560,—	2,00	8,00	0,02570	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 98.

Minuten	a—x	x	K		
95,—	7,65	2,35	0,03234	Benzophenonoxim	0,1 n
110,—	6,10	3,90	0,03044	Na-alkt.	0,1 n
980,—	2,80	7,20	0,02624	C_2H_5J	0,1 n
1560,—	2,00	8,00	0,02570	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 98.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	8,05	1,95	0,2422	Benzophenonoxim	0,1 n
25,—	6,25	3,75	0,2400	Na-alkt.	0,1 n
75,—	3,64	6,36	0,2330	C_2H_5J	0,1 n
200,—	1,92	8,08	0,2108	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 99.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	8,00	2,00	0,2500	Benzophenonoxim	0,1 n
25,—	6,20	3,80	0,2452	Na-alkt.	0,1 n
75,—	3,70	6,30	0,2270	C_2H_5J	0,1 n
200,—	1,92	8,08	0,2108	45°-Alkohol 100 %.	

α-Benzilmonoxim bei 25° und 45°. $C_6H_5-C(=N-OH)-CO-C_6H_5$

Nr. 100.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,67	1,33	0,02045	α-Benzilmonoxim	0,1 n
260,—	6,50	3,50	0,02071	Na-alkt.	0,1 n
495,—	4,93	5,07	0,02078	C_2H_5J	0,1 n
2700,—	1,62	8,38	0,01916	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 101.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,70	1,30	0,01992	α-Benzilmonoxim	0,1 n
270,—	6,45	3,55	0,02038	Na-alkt.	0,1 n
1170,—	3,02	6,98	0,01975	C_2H_5J	0,1 n
2700,—	1,65	8,35	0,01874	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 102.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,45	1,55	0,1528	α-Benzilmonoxim	0,1 n
35,—	6,45	3,55	0,1573	Na-alkt.	0,1 n
90,—	4,18	5,82	0,1547	C_2H_5J	0,1 n
300,—	1,87	8,13	0,1449	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 103.

Minuten	a—x	x	K		
12,—	8,45	1,55	0,1528	α-Benzilmonoxim	0,1 n
35,—	6,40	3,60	0,1607	Na-alkt.	0,1 n
90,—	4,20	5,80	0,1534	C_2H_5J	0,1 n
300,—	1,90	8,10	0,1421	45°-Alkohol 100 %.	

γ-Benzilmonoxim bei 25° und 45°. $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$

Nr. 104.

Minuten	a—x	x	K		
120,—	7,90	2,10	0,02215	γ-Benzilmonoxim	0,1 n
220,—	6,55	3,45	0,02394	Na-alkt.	0,1 n
840,—	3,45	6,55	0,02260	C_2H_5J	0,1 n
1920,—	1,85	8,15	0,02295	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 105.

Minuten	a—x	x	K		
120,—	7,75	2,35	0,02364	γ-Benzilmonoxim	0,1 n
220,—	6,75	3,25	0,02373	Na-alkt.	0,1 n
840,—	3,52	6,48	0,02192	C_2H_5J	0,1 n
1920,—	1,88	8,12	0,02250	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 106.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	7,85	2,15	0,1826	γ-Benzilmonoxim	0,1 n
40,—	5,80	4,20	0,1810	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,30	6,70	0,1692	C_2H_5J	0,1 n
330,—	1,65	8,35	0,1534	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 107.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	7,82	2,18	0,1857	γ-Benzilmonoxim	0,1 n
40,—	5,80	4,20	0,1810	Na-alkt.	0,1 n
120,—	3,32	6,68	0,1677	C_2H_5J	0,1 n
330,—	1,65	8,35	0,1534	45°-Alkohol 100 %.	

Campheroxim bei 25° und 45°. $C_{10}H_{16}=N-OH$.

Nr. 108.

Minuten	a—x	x	K		
85,—	9,00	1,00	0,01307	Campheroxim	0,1 n
240,—	7,55	2,45	0,01352	Na-alkt.	0,1 n
540,—	5,95	4,05	0,01261	C_2H_5J	0,1 n
2915,—	2,30	7,70	0,01148	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 109.

Minuten	a—x	x	K		
85,—	8,87	1,13	0,01499	Campheroxim	0,1 n
240,—	7,55	2,45	0,01352	Na-alkt	0.1 n
1380,—	3,75	6,25	0,01210	C_2H_5J	0,1 n
2915,—	2,30	7,70	0,01148	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 110.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	8,48	1,52	0,1195	Campheroxim	0,1 n
40,—	6,87	3,13	0,1139	Na-alkt.	0,1 n
130,—	4,17	5,83	0,1075	C_2H_5J	0,1 n
290,—	2,50	7,50	0,1034	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 111.

Minuten	a—x	x	K		
15,—	8,45	1,55	0,1223	Campheroxim	0,1 n
40,—	6,93	3,07	0,1107	Na-alkt.	0,1 n
130,—	4,20	5,80	0,1062	C_2H_5J	0,1 n
290,—	2,55	7,45	0,1007	45°-Alkohol 100 %.	

Acetoxim bei 25° und 45°. $(CH_3)_2 = C = NOH$.

Nr. 112.

Minuten	a—x	x	K		
105,—	8,33	1,67	0,01909	Acetoxim	0.1 n
220,—	7,32	2,68	0,01664	Na-alkt.	0,1 n
990,—	3,90	6,10	0,01580	C_2H_5J	0,1 n
1570,—	2,95	7,05	0,01522	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 113.

Minuten	a—x	x	K		
105,—	8,35	1,65	0,01882	Acetoxim	0,1 n
220,—	7,30	2,70	0,01681	Na-alkt.	0,1 n
990,—	4,00	6,00	0,01547	C_2H_5J	0,1 n
1570,—	2,95	7,05	0,01522	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 114.

Minuten	a—x	x	K		
13,—	8,50	1,50	0,1358	Acetoxim	0,1 n
35,—	6,75	3,25	0,1376	Na-alkt.	0,1 n
105,—	4,15	5,85	0,1336	C_2H_5J	0,1 n
280,—	2,40	7,60	0,1131	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 115.

Minuten	a—x	x	K		
13,—	8,48	1,52	0,1379	Acetoxim	0.1 n
35,—	6,70	3,30	0,1406	Na-alkt.	0,1 n
105,—	4,20	5,80	0,1315	C_2H_5J	0,1 n
280,—	2,42	7,58	0,1117	45°-Alkohol 100 %.	

Einwirkung eines Überschusses an Oxim.

Nr. 116.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,55	1,45	0,02261	Acetoxim	0,2 n
195,—	6,95	3,05	0,02251	Na-alkt.	0,1 n
915,—	3,40	6,60	0,02121	C_2H_5J	0,1 n
2360,—	1,77	8,23	0,01970	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 117.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,52	1,48	0,02316	Acetoxim	0,2 n
195,—	7,00	3,00	0,02198	Na-alkt.	0,1 n
915,—	3,50	6,50	0,02030	C_2H_5J	0,1 n
2360,—	1,77	8,23	0,01970	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 118.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,50	1,50	0,02353	Acetoxim	0,3 n
215,—	6,75	3,25	0,02239	Na-alkt.	0,1 n
950,—	3,36	6,64	0,02080	C_2H_5J	0,1 n
2600,—	1,62	8,38	0,01990	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 119.

Minuten	a—x	x	K		
75,—	8,45	1,55	0,02446	Acetoxim	0,3 n
215,—	6,65	3,35	0,02343	Na-alkt.	0,1 n
1140,—	2,90	7,10	0,02148	C_2H_5J	0,1 n
2520,—	1,78	8,22	0,01832	25°-Alkohol 100 %.	

Wie schon angedeutet, stehen die aliphatischen Ketoxime in Bezug auf ihre alkoholytische Spaltung den aromatischen anti-Aldoximen nahe.

Wir haben für das Acetoxim, bei 25°:

$k_1 = 0{,}01896$ Tab. 112 und 113).
$k_2 = 0{,}02289$ (Tab. 116 und 117).
$k_{3(n)} = 0{,}02400$ (Tab. 118 und 119).

$$\frac{k_1}{k_n} = \frac{a - \xi_1}{a} = \frac{0{,}01896}{0{,}02400} = 0{,}79;\ \text{d. h.:}$$

$$\xi_1 = 0{,}021$$

$$a - \xi_1 = 0{,}079$$

$$\varkappa = \frac{{\xi_1}^2}{a - \xi_1} = \frac{0{,}021^2}{0{,}079} = \underline{0{,}00558};\ \text{bez.:}$$

$$\frac{k_2}{k_n} \quad \frac{a - \xi_2}{a} = \frac{0{,}02289}{0{,}02400} = 0{,}9538;\ \text{d. h.:}$$

$$\xi_2 = 0{,}00462$$

$$a - \xi_2 = 0{,}09538$$

$$\varkappa = \frac{\xi_2 \times (0{,}1 + \xi_2)}{a - \xi_2} = \frac{0{,}00462 \times 0{,}10462}{0{,}09528} = \underline{0{,}00507}.$$

Die Übereinstimmung ist eine befriedigende. Als Mittelwert für $\varkappa$ ist 0,0053 anzunehmen.

Propion-Aldoxim bei 25° und 45°. $C_2H_5 - CH = NOH$.

Nr. 120.

Minuten	a—x	x	K		
60,—	8,42	1,58	0,03127	Propion-Aldoxim	0,1 n
190,—	6,50	3,50	0,02834	Na-alkt.	0,1 n
970,—	3,02	6,98	0,02383	C_2H_5J	0,1 n
2350,—	1,65	8,35	0,02153	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 121.

Minuten	a—x	x	K		
60.—	8,50	1,50	0,02941	Propion-Aldoxim	0,1 n
180,—	6,60	3,40	0,02862	Na-alkt.	0,1 n
640,—	3,95	6,05	0,02393	C_2H_5J	0,1 n
2010,—	1,92	8,08	0,02094	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 122.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	8,07	1,93	0,2392	Propion-Aldoxim	0,1 n
25,—	6,30	3,70	0,2349	Na-alkt.	0,1 n
80,—	3,75	6,25	0,2083	C_2H_5J	0,1 n
300,—	1,60	8,40	0,1750	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 123.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	8,10	1,90	0,2346	Propion-Aldoxim	0,1 n
25,—	6,30	3,70	0,2349	Na-alkt.	0,1 n
80,—	3,80	6,20	0,2036	C_2H_5J	0,1 n
300,—	1,65	8,35	0,1687	45°-Alkohol 100 %.	

i

Oenanth-Aldoxim bei 25 und 45°. $CH_3(CH_2)_5—C-H=NOH$.

Nr. 124.

Minuten	a—x	x	K		
50,—	8,07	1,93	0,04783	Oenanth-Aldoxim	0,1 n
175,—	5,57	4,43	0,04545	Na-alkt.	0,1 n
480,—	3,42	6,58	0,04008	C_2H_5J	0,1 n
1440,—	1,70	8,30	0,03391	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 125.

Minuten	a—x	x	K		
60,—	7,80	2,20	0,04701	Oenanth-Aldoxim	0,1 n
175,—	5,60	4,40	0,04490	Na-alkt.	0,1 n
480,—	3,42	6,58	0,04008	C_2H_5J	0,1 n
1440,—	1,62	8,38	0,03592	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 126.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	7,40	2,60	0,3514	Oenanth-Aldoxim	0,1 n
25,—	5,52	4,48	0,3246	Na-alkt.	0,1 n
60,—	3,57	6,43	0,3003	C_2H_5J	0,1 n
170,—	1,80	8,20	0,2679	45°-Alkohol 100 %.	

Nr. 127.

Minuten	a—x	x	K		
10,—	7,40	2,60	0,3514	Oenanth-Aldoxim	0,1 n
25,—	5,52	4,48	0,3246	Na-alkt.	0,1 n
60,—	3,60	6,40	0,2963	C_2H_5J	0,1 n
170,—	1,80	8,20	0,2679	45°-Alkohol 100 %.	

Wirkung eines Oximüberschusses

Nr. 128.

Minuten	a—x	x	K		
50,—	7,62	2,38	0,06247	Oenanth-Aldoxim	0,2 n
140,—	5,60	4,40	0,05612	Na-alkt.	0,1 n
310,—	3,88	6,12	0,05088	C_2H_5J	0,1 n
1020,—	1,90	8;10	0,04180	25°-Alkohol 100 %.	

Nr. 129.

Minuten	a—x	x	K		
55,—	7,52	2,48	0,05999	Oenanth-Aldoxim	0,2 n
150,—	5,62	4,38	0,05567	Na-alkt.	0,1 n
310,—	3,90	6,10	0,05046	C_2H_5J	0,1 n
1020,—	1,90	8,10	0,04180	25°-Alkohol 100 %.	

Die auffallend grosse Alkylierungsgeschwindigkeit des Oenanthaldoxims ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass es bei der Alkylierung recht erhebliche Mengen von Stickstoffäther zu geben vermag[1], wie H. Goldschmidt nachgewiesen hat.

Nach den erhaltenen Daten reagieren die syn-Aldoxime ungefähr 8 Mal so schnell wie ihre entsprechenden anti-Formen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der syn-Aldoxime haben, wie schon hervorgehoben, fast die gleiche Grösse; ebenso zeigen diejenigen der anti-Aldoxime grosse Ähnlichkeit untereinander, und scheinen in nur geringer Abhängigkeit von der Konstitution zu stehen.

Eine ähnliche Gesetzmässigkeit weisen auch die einzelnen Körper für sich auf, wenn man die Temperatur-Quotienten und Koëffizienten für die hier in Betracht kommende Temperaturdifferenz bildet.

Die anti-Aldoxime haben alle einen Quotienten, $\frac{K_{45}}{K_{25}}$, der zwischen 8 und 9 liegt; bei den syn-Aldoximen dagegen liegt

[1] Ber. d. D. Chem. Ges.: Bd. 25, s. 2593 [1892].

derselbe bei rund 5 bis 6. Die aromatischen Ketoxime, aliphatischen Ald- und Ketoxime stehen auch in dieser Beziehung dem Typus der anti-Aldoxime sehr nahe.

Der Temperaturkoeffizient wird nach der allgemeinen Formel:

$K_2 = K_1 . n^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$ berechnet; sie wird in diesem Falle die einfache Form: $K_{45} = K_{25} . n^2$ annehmen, welche Gleichung nach n gelöst zu dem Ausdruck:

$$\log . n = {}^1/_2 (\log K_{45} - \log K_{25})$$ führt.:

Der nach dieser Formel berechnete Koëffizient ist für:

Benz-syn Aldoxim	2,29
Anis-syn-Aldoxim	2,43
Cumin-syn-Aldoxim	2,49

Bei den anti-Aldoximen liegt derselbe etwas höher, nämlich:

Benz-anti-Aldoxim	2,87
Anis-anti-Aldoxim	3,03
Cumin-anti-Aldoxim	2,97
o.-Toluyl-anti-Aldoxim	2,83
m.-Toluyl-anti-Aldoxim	2,83
p.-Dimethylamidobenz-anti-Aldoxim	2,92
Benzophenonoxim	2,70
α-Benzilmonoxim	2,45
γ-Benzilmonoxim	2,84
Campheroxim	3,01
Acetoxim	2,63
Propion-Aldoxim	2,98
Oenanth-Aldoxim	2,72

Leitfähigkeitsmessungen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Natrium-Oxim-Salze muss in naher Beziehung zu deren alkoholytischer Spaltung stehen.

Es wäre von Bedeutung feststellen zu können, ob der Grad der alkoholytischen Spaltung sich aus der Leitfähigkeit der Lösungen von Natriumalkoholat mit Oxim in variierenden Mengenverhältnissen bestimmen lässt.

Wenn es möglich wäre, bei konstant gehaltener Konzentration des Natriumalkoholats und Zugabe von überschüssigem Oxim eine vollständige Zurückdrängung der Spaltung zu erreichen, dann sollte man erwarten, dass die Leitfähigkeit der Lösung diejenige des ungespaltenen Oxim-Salzes von der entsprechenden Konzentration repräsentieren würde, unter der Voraussetzung, dass freies Oxim in 100-prozentigem Alkohol keine messbare Leitfähigkeit besässe, und dass Polymerisierungen und ähnliche Störungen keine Rolle spielten.

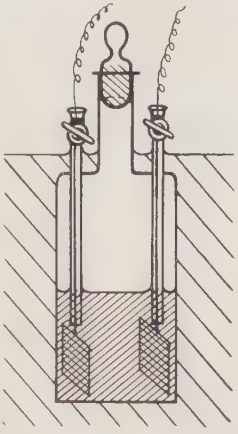
Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt:

Nach dem Messen der Leitfähigkeit des reinen Natriumalkoholats von der in Frage kommenden Konzentration wurde eine Lösung von Natriumalkoholat mit Oxim in äquivalenten Mengen, dann solche von Natriumalkoholat mit Oxim in Überschuss, nach denselben Verhältnissen wie es bei der Ermittelung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah, gemessen.

Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt, und es kam nur Alkohol von 100 Prozent zur Anwendung.

Durch Auspipettieren der Hälfte der Lösung und Einfüllen desselben Volums temperirten Alkohols wurden jedesmal zwei Verdünnungen auf die Hälfte und ein Viertel der ursprünglichen Konzentration vorgenommen.

Fig. 5.



Die Lösung befand sich in einem Apparat für Leitfähigkeitsmessungen von der beistehenden Form. Die Elektroden bestanden aus blankem Platinblech; es zeigte sich nämlich, dass bei Anwendung von platinierten Elektroden Zersetzung der Stoffe eintrat. Der Apparat wurde einige Zeit vor den Messungen in den Termostaten gestellt.

Das Schaltungsschema war das übliche; die Stromquelle bestand aus zwei Akkumulatoren. Die Messung selbst wurde mit einer Wheatstoneschen Brücke ausgeführt und das Minimum des Stromdurchganges mittels des Telephons bestimmt. Die Berechnung von λ, der molekularen nach Leitfähigkeit, erfolgte nach der Formel

$$\lambda = \frac{K\,a\,v}{b\,W},$$

worin K die Kapazität, a und b die beiden Teile der Brücke, v das Volumen in cm^3 und W den Widerstand in Ohms bedeutet.

Leitfähigkeit von reinem Natriumalkoholat in Alkohol von 100 %.

Nr. 130.

W	b	a	λ
400,—	255,5	744,5	14,86
500,—	215,2	784,8	14,88
600,—	185,9	814,1	14,89
700,—	165,3	834,7	14,72
		Im Mittel =	14,86

Natriumalkoholat 0.1 n
K = 0,2040.

Nr. 131.

W	b	a	λ
200,—	529,4	470,6	18,10
500,—	310,8	689,2	18,14
600,—	272,7	727,3	18,13
700,—	243,3	756,7	18,13
		Im Mittel =	18,13

Natriumalkoholat 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 132.

W	b	a	λ
400,—	484,5	515,5	21,66
500,—	431,0	569,0	21,55
700,—	350,0	650,0	21,60
800,—	320,5	679,5	21,62
		Im Mittel =	21,61

Natriumalkoholat 0,025 n
K = 0,2040.

Fortsetzung.

Nr. 133.

W	b	a	λ
300,—	335,3	664,7	14,39
400,—	274,5	725,5	14,38
500,—	232,2	767,8	14,40
700,—	177,0	823,0	14,46
		Im Mittel =	14,41

Natriumalkoholat 0,1 n
K = 0,2177.

Nr. 134.

W	b	a	λ
300,—	459,0	541,0	17,11
400,—	388,0	612,0	17,17
600,—	297,5	702,5	17,14
700,—	265,5	734,5	17,21
		Im Mittel =	17,18

Natriumalkoholat 0,05 n
K = 0,2177.

Nr. 135.

W	b	a	λ
400,—	508,5	491,5	21,04
500,—	452,3	547,7	21,09
700,—	370,7	629,3	21,11
800,—	341,5	658,5	20,99
		Im Mittel =	21,03

Natriumalkoholat 0,025 n
K = 0,2177.

Benz-syn-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 1 : 1.

Nr. 136.

W	b	a	λ
500,—	287,0	713,0	10,13
700,—	222,5	777,5	10,18
800,—	200,5	799,5	10,17
950,—	173,5	826,5	10,23

Im Mittel = 10,18

Benz-syn-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 137.

W	b	a	λ
500,—	374,0	626,0	13,66
700,—	299,9	700,1	13,71
800,—	271,4	728,6	13,69
950,—	238,4	761,6	13,71

Im Mittel = 13,69

Benz-syn-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 138.

W	b	a	λ
500,—	478,7	521,3	17,77
700,—	395,8	604,2	17,79
800,—	364,5	635,5	17,78
950,—	325,8	674,2	17,78

Im Mittel = 17,78

Benz-syn-Aldoxim 0,025 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040,

Benz-syn-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 2 : 1.

Nr. 139.

W	b	a	λ
500,—	323,0	677,0	8,55
700,—	253,2	746,8	8,60
800,—	228,4	771,6	8,61
950,—	199,8	800,2	8,60

Im Mittel = 8,59

Benz-syn-Aldoxim 0,2 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 140.

W	b	a	λ
500,—	406,6	593,4	11,91
700,—	328,6	671,4	11,89
800,—	299,6	700,4	11,92
950,—	265,1	734,9	11,91

Im Mittel = 11,91

Benz-syn-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 141.

W	b	a	λ
500,—	505,0	495,0	16,00
700,—	421,4	578,6	16,01
800,—	394,1	605,9	15,68
950,—	343,8	656,2	16,39

Im Mittel = 16,02

Benz-syn-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040.

Benz-syn-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 3 : 1.

Nr. 142.

W	b	a	λ
500,—	340,1	659,9	7,92
700,—	269,3	730,7	7,86
800,—	243,9	756,1	7,91
950,—	213,4	786,6	7,92
		Im Mittel =	7,90

Benz-syn-Aldoxim 0,3 n
Na-alkt 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 143.

W	b	a	λ
500,—	422,3	577,7	11,16
700,—	342,8	657,2	11,17
800,—	313,4	686,6	11,17
950,—	277,7	722,3	11,17
		Im Mittel =	11,17

Benz-syn-Aldoxim 0,15 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 144.

W	b	a	λ
500,—	520,0	480,0	15,06
700,—	436,2	563,8	15,07
800,—	403,5	596,5	15,08
950,—	368,0	632,0	[14,78]
		Im Mittel =	15,07

Benz-syn-Aldoxim 0,075 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040.

Benz-syn-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 4 : 1.

Nr. 145.

W	b	a	λ
500,—	355,1	644,9	7,41
700,—	281,8	718,2	[7,26]
800,—	255,6	744,4	7,42
950,—	224,5	775,5	7,42
	Im Mittel		7,42

Benz-syn-Aldoxim 0,4 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 146.

W	b	a	λ
500,—	434,0	566,0	10,63
700,—	353,0	647,0	10,68
800,—	322,8	677,2	10,70
950,—	286,6	713,4	10,69
	Im Mittel =		10,68

Benz-syn-Aldoxim 0,2 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 147.

W	b	a	λ
500,—	529,2	470,8	14,53
700,—	446,4	553,6	14,52
800,—	413,1	586,9	[14,21]
950,—	372,0	628,0	14,50
	Im Mittel =		14,52

Benz-syn-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040.

Diese Resultate lassen sich graphisch darstellen (Fig. 6 und 7). Bei Betrachtung der Kurven ist zunächst auffällig, dass ein Zusatz von Oxim eine Erniedrigung der Leitfähigkeit des Natriumalkoholats bewirkt; und es scheint, dass die Leitfähigkeit bei einem genügend grossen Überschuss an Oxim sich einem konstanten Wert nähere, was in voller Übereins-

Fig. 6.

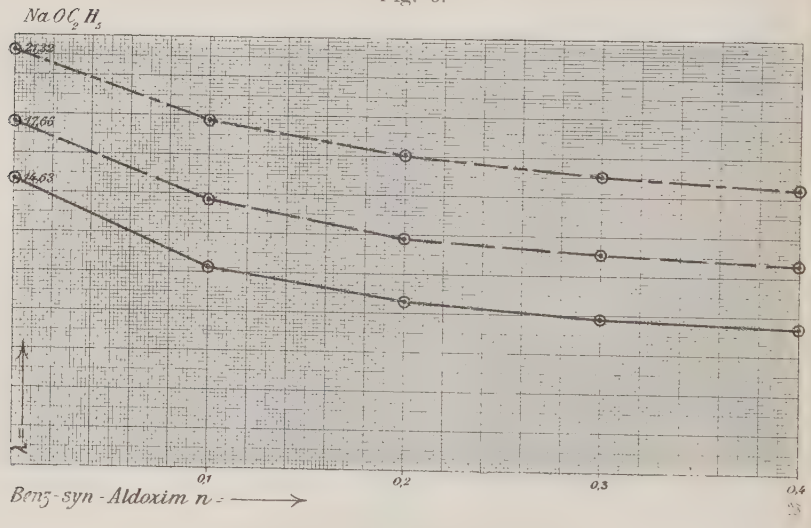
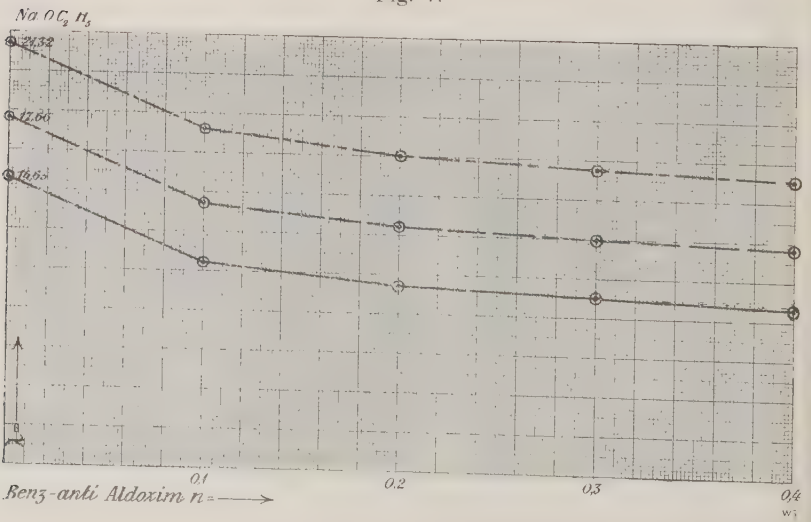


Fig. 7.



stimmung mit den Beobachtungen bei den Messungen der Geschwindigkeitskonstante steht.

Die gemessene Leitfähigkeit einer Lösung, in welcher das Salz noch zum Teil alkoholytisch gespalten ist, muss als eine Summe von zwei Leitfähigkeiten aufgefasst werden. Sie setzt sich zusammen aus derjenigen des in Lösung befindlichen Salzes und derjenigen des aus der Spaltung stammenden freien Natriumalkoholats.

Machen wir die Voraussetzung, dass ein Überschuss an freiem Oxim nur eine Zurückdrängung der Alkoholyse bewirkt, dass es aber sonst nicht in merkbaren Grade die Leitfähigkeit beeinträchtigt, und nehmen wir an, was nicht streng richtig ist, das bei einem Verhältniss 4 zu 1 von Benz-syn-Aldoxim zu Natriumalkoholat, die Leitfähigkeit der Lösung als diejenige des ungespaltenen Salzes angesehen werden kann, so können wir die folgende Gleichung für die Beziehung zwischen der beobachteten Leitfähigkeit und dem Grade der alkoholytischen Spaltung aufstellen:

$$\lambda = A\,x + B\,(1 - x), \text{ worin:}$$

λ, die gemessene Leitfähigkeit der betreffenden Lösung,
x, der zerfallene Salzanteil,
A, die Leitfähigkeit des reinen Natriumalkoholats, und
B, die Leitfähigkeit des nicht alkoholysierten Salzes bedeuten.

Wenn die Gleichung nach x gelöst wird, erhalten wir den Ausdruck:

$$x = \frac{\lambda - A}{A - B}.$$

Es muss jedoch hierbei hervorgehoben werden, dass die Grundlagen dieser Beziehung nicht ganz einwandfrei sind; denn es ist auch die Voraussetzung gemacht, dass der Dissociationsgrad des Oximsalzes und derjenige des Natriumalkoholats einander nicht beeinflussen, was nicht bewiesen ist.

Wenn wir nun aus der Leitfähigkeit der Lösung von äquivalenten Mengen Benz-syn-Aldoxim und Natriumalkoholat die Spaltungskonstante berechnen wollen, so haben wir:

$A = 14{,}63$ (Das Mittel aus den Tabelle 130 und 133),
$B = 7{,}42$ (Tab. 145, Oxim zu Alkoholat 4 : 1) und
$\lambda = 10{,}18$ (Tab. 136) einzusetzen, und wir bekommen:

$$x = \frac{\lambda - B}{A - B} = \frac{10{,}18 - 7{,}42}{14{,}63 - 7{,}42} = 0{,}3828.$$

Dieser Wert gibt nach der früher angewandten Bezeichnungsweise:

$$\xi_1 = 0{,}03828, \text{ und}$$
$$a - \xi_1 = 0{,}06172; \text{ d. h.:}$$
$$\varkappa = \frac{\xi_1^{\,2}}{a - \xi_1} = \frac{0{,}03828^2}{0{,}06172} = \underline{0{,}0237.}$$

Aus den Zahlen der Lösungen von der Hälfte bezw. dem Viertel der hier betrachteten Konzentration leiten sich Werte ab, die ein wenig kleiner sind, aber doch hinreichend übereinstimmen. (Tab. 131 und 132.)

Berechnen wir nun die Konstante aus der Leitfähigkeit für eine Lösung von Benz-syn-Aldoxim zu Natriumalkoholat, 2 zu 1, so ist hier: (Tab. 139.)

$$\lambda = 8{,}59; \text{ d. h.:}$$
$$x = \frac{\lambda - B}{A - B} = \frac{8{,}59 - 7{,}42}{14{,}63 - 7{,}42} = 0{,}1625; \text{ d. h.:}$$
$$\xi_2 = 0{,}01625, \text{ und}$$
$$a - \xi_2 = 0{,}08375.$$
$$\varkappa = \frac{\xi_2 \times (0{,}1 + \xi_2)}{a - \xi_2} = \frac{0{,}01625 \times 0{,}11625}{0{,}08375} = \underline{0{,}0226.}$$

Auch in diesem Falle lassen sich übereinstimmende Resultate aus den schwächeren Lösungen (Tab. 140 und 141) ableiten.

Benz-anti-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 1 : 1.

Nr. 148.

W	b	a	λ
400,—	330,1	669,9	10,35
500,—	283,4	716,6	10,32
700,—	219,6	780,4	10,34
900,—	179,5	820,5	10,36

Im Mittel = 10,34

Benz-anti-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 149.

W	b	a	λ
500,—	377,2	622,8	13,46
700,—	301,5	698,5	13,50
800,—	274,2	725,8	13,50
900,—	251,0	749,0	13,53

Im Mittel = 13,50

Benz-anti-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 150.

W	b	a	λ
500,—	486,0	514,0	17,26
700,—	403,1	596,9	17,26
800,—	371,5	628,5	17,25
900,—	344,4	655,6	17,26

Im Mittel = 17,26

Benz anti-Aldoxim 0,025 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040.

Benz-anti-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 2:1.

Nr. 151.

W	b	a	λ
500,—	303,8	696,2	9,35
600,—	266,8	733,2	9,34
700,—	237,4	762,6	9,34
900,—	195,2	804,8	9,34

Im Mittel = 9,34

Benz-anti-Aldoxim 0,2 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 152.

W	b	a	λ
500,—	397,0	603,0	12,39
600,—	354,2	645,8	12,40
700,—	320,0	680,0	12,39
800,—	291,5	708,5	12,40

Im Mittel = 12,40

Benz-anti-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 153.

W	b	a	λ
300,—	629,5	370,5	16,01
500,	506,0	494,0	15,93
700,—	422,0	578,0	15,97
900,—	362,3	637,7	15,96

Im Mittel = 15,97

Benz-anti-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040.

Benz-anti-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 3 : 1.

Nr. 154.

W	b	a	λ
500,—	314,5	685,5	8,90
700,—	246,3	753,7	8,92
800,—	222,3	777,7	8,92
950,—	194,0	806,0	8,92

Im Mittel = 8,92

Benz-anti-Aldoxim 0,3 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 155.

W	b	a	λ
500,—	405,1	594,9	11,98
700,—	327,5	672,5	11,94
800,—	299,9	700,1	11,91
950,—	264,1	735,9	11,97

Im Mittel = 11,95

Benz-anti-Adoxim 0,15 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 156.

W	b	a	λ
500,—	513,8	486,2	15,44
700,—	430,0	570,0	15,45
800,—	397,1	602,6	15,47
950,—	357,1	642,9	15,46

Im Mittel = 15,46

Benz-anti-Aldoxim 0,075 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040.

Benz-anti-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 4:1.

Nr. 157.

W	b	a	λ
500,—	324,0	676,0	8,51
700,—	255,5	744,5	8,49
800,—	230,9	769,1	8,49
950,—	201,5	798,5	8,51
		Im Mittel =	8,50

Benz-anti-Aldoxim 0,4 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2040.

Nr. 158.

W	b	a	λ
500,—	412,6	587,4	11,62
700,—	334,4	665,6	11,60
800,—	305,4	694,6	11,60
950,—	270,0	730,0	11,61
		Im Mittel =	11,61

Benz-anti-Aldoxim 0,2 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2040.

Nr. 159.

W	b	a	λ
500,—	519,8	480,2	15,08
700,—	435,6	564,4	15,10
800,—	403,1	596,9	15,10
950,—	362,3	637,7	15,12
		Im Mittel =	15,10

Benz-anti-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2040.

Aus den gefundenen Zahlen der Leitfähigkeit des Benz-anti-Aldoxim-Natriums leiten sich Werte für die alkoholytische Spaltung desselben ab, die grösser sind als diejenigen, die aus den Reaktionsgeschwindigkeiten sich berechnen liessen.

Nehmen wir hier an, dass die Alkoholyse bei einem Verhältniss von Benz-anti-Aldoxim zu Natriumalkoholat wie 4 zu 1, zurückgedrängt ist (wie es bei der Berechnung aus

den Reaktionsgeschwindigkeiten geschehen ist), so haben wir die folgenden Werte einzusetzen:

$A = 14{,}63.$

$B = 8{,}50$ (Tab. 157).

$\lambda = 10{,}34$ (Tab. 148).

$$x = \frac{\lambda - B}{A - B} = \frac{1{,}84}{6{,}13} = 0{,}13;\ \text{d. h.:}$$

$$\xi_1 = 0{,}03$$

$$a - \xi_1 = 0{,}07.$$

$$\varkappa = \frac{\xi_1^{\,2}}{a - \xi_1} = \frac{0{,}03^2}{0{,}07} = \underline{0{,}013.}$$

Aus der Leitfähigkeit der Lösung von einem Viertel dieser Konzentration leitet sich der Wert: (Tab. 150.)

$$\varkappa = \underline{0{,}00923}\ \text{ab.}$$

Legen wir den Wert der Tab. 151 (Benz-anti-Aldoxim zu Natriumalkoholat = 2 zu 1) für die Berechnung zugrunde, so haben wir:

$A = 14{,}63$

$B = 8{,}50$

$\lambda = 9{,}34$

$$x = \frac{\lambda - B}{A - B} = \frac{0{,}84}{6{,}13} = 0{,}137;\ \text{d. h.:}$$

$$\xi_2 = 0{,}0137$$

$$a - \xi_2 = 0{,}0863$$

$$\varkappa = \frac{\xi_2 \times (0{,}1 + \xi_2)}{a - \xi_2} = \frac{0{,}0137 \times 0{,}1137}{0{,}0863} = \underline{0{,}018.}$$

Die Leitfähigkeit der Lösung von einem Viertel der Konzentration gibt in diesem Falle: (Tab. 153.)

$$\varkappa = \underline{0{,}0131.}$$

Die Annahmen, unter welchen diese Rechnungen ausgeführt sind, scheinen demnach bei Benz-anti-Aldoxim weniger zuzutreffen, als beim Synoxim.

Anis-syn-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 0,5 : 1.

Nr. 160.

W	b	a	λ
500,—	272,0	728,0	11,65
700,—	210,5	789,5	11,61
800,—	189,5	810,5	11,64
950,—	164,5	835,5	11,64

Im Mittel = 11,64

Anis-syn-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0.2177.

Nr. 161.

W	b	a	λ
500,—	364,8	635,2	15,16
600,—	324,5	675,5	15,11
700,—	291,0	709,0	15,15
950,—	232,0	768,0	15,14

Im Mittel = 15,14

Anis-syn-Aldoxim 0,025 n
Na alkt. 0,05 n
K = 0.2177.

Nr. 162.

W	b	a	λ
500,—	473,2	526,8	19,39
600,—	428,7	571,3	19,34
700,—	391,7	608,3	19,32
900,—	333,7	666,3	19,32

Im Mittel = 19,34

Anis-syn-Aldoxim 0,0125 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2177.

Anis-syn-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 1 : 1.

Nr. 163.

W	b	a	λ
700,—	236,0	764,0	10,07
800,—	213,1	786,9	10,05
900,—	194,0	806,0	10,05
970,—	182,8	817,2	10,06
		Im Mittel =	10,05

Anis-syn-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2177.

Nr. 164.

W	b	a	λ
500,—	386,0	614,0	13,85
700,—	310,1	689,9	13,84
800,—	282,1	717,9	13,85
900,—	259,0	741,0	13,85
		Im Mittel =	13,85

Anis-syn-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2177.

Nr. 165.

W	b	a	λ
500,—	491,0	509,0	18,05
600,—	445,2	554,8	18,08
800,—	375,7	624,3	18,12
950,—	336,0	664,0	18,11
		Im Mittel =	18,09

Anis-syn-Aldoxim 0,025 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2177.

Anis-syn-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 2 : 1.

Nr. 166.

W	b	a	λ
500,—	343,2	656,8	8,33
600,—	304-2	695,8	8,30
700,—	272,5	727,5	8,30
800,—	247,2	752,8	8,31

Im Mittel = 8,31

Anis-syn-Aldoxim 0,2 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2177.

Nr. 167.

W	b	a	λ
500,—	423,2	576,8	11,87
600,—	380,0	620,0	11,84
800,—	315,0	685,0	11,84
950,—	280,2	719,8	11,80

Im Mittel = 11,84

Anis-syn-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2177.

Nr. 168.

W	b	a	λ
500,—	517,0	483,0	16,27
700,—	434,0	566,0	16,22
800,—	401,8	598,2	16,22
950,—	361,2	638,8	16,21

Im Mittel = 16,23

Anis-syn-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2177.

Anis-anti-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 1 : 1.

Nr. 169.

W	b	a	λ
700,—	245,2	754,8	9,57
800,—	221,0	779,0	9,59
900,—	201,5	798,5	9,59
950,—	190,5	809,5	[9,73]

Im Mittel = 9,58

Anis-anti-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2177.

Nr. 170.

W	b	a	λ
500,—	405,0	595,0	12,79
600,—	362,0	638,0	12,79
800,—	298,0	702,0	12,82
950,—	263,5	736,5	12,81

Im Mittel = 12,80

Anis-anti-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2177.

Nr. 171.

W	b	a	λ
600,—	464,5	535,5	16,72
700,—	425,5	574,5	16,76
800,—	395,0	605,0	16,72
900,—	366,5	633,5	16,68

Im Mittel = 16,72

Anis-anti-Aldoxim 0,025 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2177.

Anis-anti-Aldoxim + $NaOC_2H_5$, 2 : 1.

Nr. 172.

W	b	a	λ
400,—	394,0	606,0	8,37
600,—	302,0	698,0	8,36
800,—	246,0	754,0	8,34
900,—	225,0	775,0	8,33

Im Mittel = 8,35

Anis-anti-Aldoxim 0,2 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2177.

Nr. 173.

W	b	a	λ
500,—	431,5	568,5	11,47
600,—	388,5	611,5	11,42
700,—	351,5	648,5	11,47
950,—	286,0	714,0	11,42

Im Mittel = 11,45

Anis-anti-Aldoxim 0,1 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2177.

Nr. 174.

W	b	a	λ
500,—	534,8	465,2	15,15
700,—	451,0	549,0	15,11
800,—	418,0	582,0	15,16
950,—	376,5	623,5	15,18

Im Mittel = 15,16

Anis-anti-Aldoxim 0,05 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2177.

Anis-anti-Aldoxim + $NaOC_2H_5$. 3 : 1.

Nr. 175.

W	b	a	λ
500,—	353,5	646,5	7,96
600,—	312,5	687,5	7,98
700,—	281,0	719,0	7,96
950,—	233,5	766,5	7,94

Im Mittel = 7,96

Anis-anti-Aldoxim 0,3 n
Na-alkt. 0,1 n
K = 0,2177.

Nr. 176.

W	b	a	λ
400,—	496,5	503,5	11,04
500,—	441,5	558,5	11,02
700,—	360,5	639,5	11,03
950,—	293,0	707,0	11,06

Im Mittel = 11,04

Anis-anti-Aldoxim 0,15 n
Na-alkt. 0,05 n
K = 0,2177.

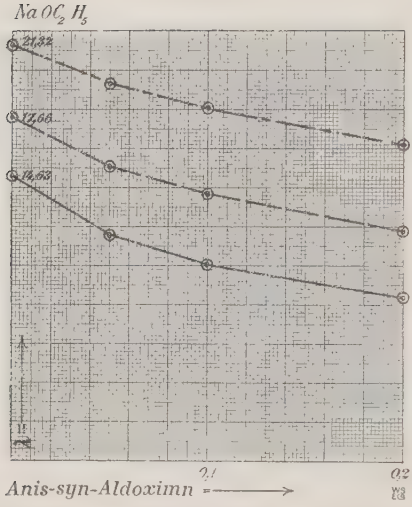
Nr. 177.

W	b	a	λ
500,—	545,0	455,0	14,54
600,—	499,0	501,0	14,57
700,—	461,0	539,0	14,55
950,—	386,2	613,8	14,57

Im Mittel = 14,56

Anis-anti-Aldoxim 0,075 n
Na-alkt. 0,025 n
K = 0,2177.

Fig. 8.

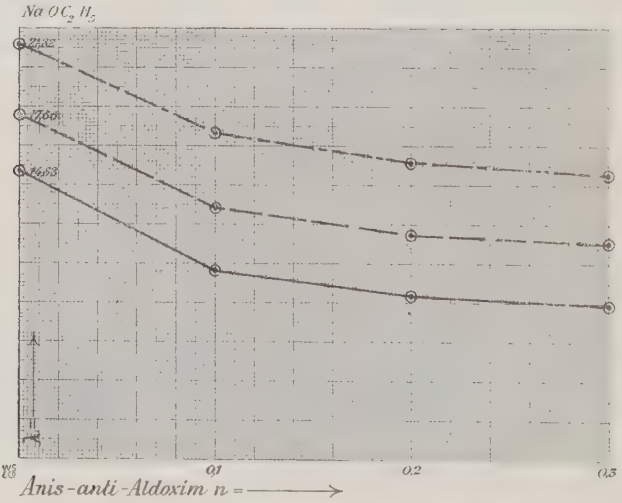


Aus den Ergebnissen der Tabellen 160 bis 168 und 169 bis 177 lassen sich auch die Werte für die Konstanten der alkoholytischen Spaltung der Anis-syn- und anti-Aldoxime berechnen.

Mit Sicherkeit kann über diese Verhältnisse nichts ausgesprochen werden bis weitere Beobachtungen gemacht sind.

Die Abnahme der Leitfähigkeit des Natriumalkoholats durch Zusatz von steigenden Mengen von Oxim ist durch Fig. 8 und 9 graphisch dargestellt.

Fig. 9.



Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen scheint hervorzugehen, dass die Salze der Synaldoxime in alkoholischer Lösung weniger stark elektrolytisch dissotiirt sind, als die Antialdoxime.

Lebenslauf.

Ich, Leif Hjalmar D'Arcy Shepherd, wurde am 6ten Juni 1884 bei Slæbenden in Asker, Norwegen, geboren als Sohn des ehem. Schiffsrheders W. D'Arcy Shepherd und seiner Ehefrau Juta geb. Christophersen. — Ich gehöre der englischen Staatskirche an.

Im Sommer 1902 absolvierte ich das Maturitätsexamen an «Aars's og Voss's Latin- og Realgymnasium» in Kristiania (Reallinie) und wurde im Herbst desselben Jahres an der Universität zu Kristiania immatrikuliert, wo ich nach zwei Semestern das «Examen Philosophicum» bestand; nachher studierte ich daselbst Chemie während 3 Semester.

Anfangs Sommersemester 1905 wurde ich als ordentlicher Studierender an der Technischen Hochschule zu Darmstadt immatrikuliert, wo ich bis Ende Sommersemester 1907 Chemie studierte.

Im Herbst 1907 begann ich im chem. Laboratorium der Universität zu Kristiania vorliegende Arbeit, und vollendete sie daselbst im Herbst 1908.

Von Oktober 1908 an war ich an der Universität Freiburg i. d. S. als ordentlicher Studierender immatrikuliert, wo ich gleichfalls Chemie studierte.

Die Prüfung fand am 9ten Juli 1909 statt.

Ich besuchte Vorlesungen bezw. Übungen bei den folgenden Herren:

In Kristiania: Birkeland, Dedichen, Goldschmidt, Hiortdahl, Larsen, Mourly-Vold, Riiber u. a.

In Darmstadt: D'Ans, Dieffenbach, Finger, Keppeler, Kolb, Neumann, Schwalbe, Staedel u. a.

In Freiburg: Baumhauer, Bistrzycki, v. Estreicher, Gockel, Gyr und v. Kowalski.

Sämtlichen genannten Herren spreche ich auch an dieser Stelle für das Wohlwollen und Interesse, womit sie mir entgegengekommen sind, meinen besten Dank aus.

Freiburg i. d. S. im Sommer 1909.